

Aerobní rozklad PVA po oxidaci Fentonovou reakcí

Bc. Zuzana Geryková

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana GERYKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Aerobní rozklad PVA po oxidaci Fentonovou reakcí**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární studii zaměřenou na degradaci polyvinylalkoholu (PVA) oxidační metodou (Fentonovou reakcí) a následného biologického rozkladu.
2. Navrhněte nejúčinnější postup pro oxidační degradaci vodného roztoku PVA s využitím Fentonovy reakce.
3. Proveďte testy biologického aerobního rozkladu vodného roztoku PVA ošetřeného Fentonovou reakcí.
4. Veškerá naměřená data vyhodnoťte a zpracujte přehledně v diplomové práci. Zhodnoťte význam dosažených výsledků pro technickou praxi.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Vědecké práce zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SpringerLink, InterScience, Medline nebo SciFinder Scholar, případně práce dostupné z dalších zdrojů vědecké literatury.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010


Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Geryková Zuzana

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně dne 14.5.2010

.....
Geryková

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevyjádřeně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě

(1) *pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(2) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené zájemcem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Cílem práce bylo předupravit PVA Fentonovou reakcí (FR) a tím urychlit následnou biologickou degradaci aktivovaným kalem za aerobních podmínek. Degradace PVA byla prováděna nejprve FR za laboratorních podmínek (25 °C, denního světla, pH 2,5-3) se dvěma vzorky PVA s obchodním názvem Poval 205 a Poval 405, při různých koncentracích jejich vodných roztoků a to 200 mg.l⁻¹, 500 mg.l⁻¹, 1000 mg.l⁻¹. Byly použity dva molární poměry PVA:H₂O₂:Fe²⁺ a to 1:10:1 a 1:10:0,5. Vzorky byly odebírány v intervalech 10, 20, 30, 40, 60, 120 minut a po 24 hodinách. Reakce byla ukončena úpravou na pH 9 použitím 1M-NaOH. Vzniklé sraženiny byly podle jejich formy odstraňovány zmražením, odstředěním či filtrací. Účinnost FR byla určována pomocí měření koncentrace celkového organického uhlíku (TOC). Během FR byl sledován oxidačně redukční potenciál (ORP) s cílem určit vhodné oxidačně redukční podmínky pro následnou biologickou degradaci.

Produkty FR byly podrobeny aerobní biologické degradaci aktivovaným kalem z čistírny odpadních vod Malenovice. Bylo prokázáno, že produkty FR nebyly pro kal toxické a k jejich rozkladu dochází téměř okamžitě. Kombinací těchto dvou metod byl Poval 205 (500 mg.l⁻¹) odstraněn z 97,23 % (PVA:H₂O₂:Fe²⁺ 1:10:1, doba FR 24 hodin) a z 96,58 % (PVA:H₂O₂:Fe²⁺ 1:10:1, doba FR 2 hodiny). Z výsledků je zřejmé, že kombinovaná metoda biologického rozkladu Povalu 205 po předúpravě FR je vhodnou alternativou k nakládání s odpadními vodami obsahujícími PVA.

Klíčová slova: PVA, Fentonova reakce, aerobní rozklad PVA aktivovaným kalem

ABSTRACT

The goal of this work was to treat PVA with Fenton Reaction (oxidative process with H₂O₂ and Fe²⁺) in order to speed up the following biodegradation using activated sludge in aerobic environment. Degradation of PVA was first done with Fenton Reaction in laboratory conditions (25 °C, day-light, pH 2,5-3). The samples of PVA (Poval 205 and Poval 405) were used in water solutions of different concentrations 200 mg.l⁻¹, 500 mg.l⁻¹, 1000 mg.l⁻¹.

Two molar ratios of PVA:H₂O₂:FeSO₄·7H₂O entered the reaction (1:10:1 and 1:10:0,5). The samples were evaluated in the following intervals 10, 20, 30, 40, 60, 120 min and 24 hours. The reaction was stopped by rising the pH to 9 use of 1M-NaOH. Formed precipitate were according to their type removed by freezing, separation or filtration. The efekt of the Fenton reaction was determined by the concentration of Total Organic Carbon (TOC). The Oxide Reduction Potential (ORP) was measured during the Fenton Reaction in order to determine the best oxide reduction condition for the biodegradation process. The products from Fenton Reaction were exposed to the aerobic bio-degradation with activated sludge from the municipal sewage plant. It was proved, that the products of Fenton Reaction were not toxic to the sludge and they were biodegraded almost immediately. Combination of these two process 97,23 % of Poval 205 (500 mg.l⁻¹) was removed (after 24 hour Fenton Reaction and ratio of 1:10:1) and 96,58 % (was removed after 2 hour Fenton Reaction and using 1:10:1 ratio). The result clearly proves that a combined method of biodegradation of Poval 205, after treating it with Fenton Reaction, is an alternative solution to treating PVA contaminated sewage waters.

Keywords: PVA Fenton Reaction, aerobic degradation of PVA, activated sludge

Děkuji své rodině a kamarádům za neutuchající podporu při mém studiu a paní Ing. Marii Dvořáčkové za cenné rady a vedení během vzniku mé diplomové práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYVINYL ALKOHOL	13
1.1 VÝROBA.....	13
1.2 VLASTNOSTI.....	13
1.3 APLIKACE.....	14
2 DEGRADACE PVA OXIDAČNÍMI PROCESY	15
2.1 ROZKLAD PVA FENTONOVÝM A FOTO-FENTONOVÝM PROCESEM.....	15
2.2 BIOLOGICKÁ DEGRADACE PVA PO PŘEDÚPRAVĚ OXIDAČNÍMI PROCESY	19
3 FENTONOVA REAKCE	21
3.1 CHEMISMUS FENTONOVY REAKCE.....	21
3.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ FENTONOVU REAKCI.....	23
3.2.1 pH.....	23
3.2.2 Reakční teplota.....	23
3.2.3 Reakční doba.....	23
3.2.4 Dávka peroxidu vodíku a železnatých iontů	23
4 CÍLE PRÁCE	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	26
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
5.1 CHEMIKÁLIE A BIOLOGICKÝ MATERIÁL.....	27
5.1.1 Použité chemikálie	27
5.1.2 Minerální médium.....	28
5.1.3 Biologický materiál	28
5.1.4 Přístrojové vybavení.....	29
5.2 POSTUP POKUSŮ K ODSTRANĚNÍ PVA FENTONOVOU REAKCÍ.....	29
5.3 METODY STANOVENÍ.....	30
5.3.1 Stanovení přesné koncentrace H_2O_2	30
5.3.2 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku	31
5.3.3 Stanovení celkového organického uhlíku	32
5.3.4 Stanovení hmotnostní bilance po Fentonově reakci.....	32
5.3.5 Stanovení pH.....	33
5.3.6 Stanovení sušiny kalu.....	33
5.3.7 Stanovení aerobního rozkladu.....	33
5.4 VÝPOČET MNOŽSTVÍ H_2O_2 POTŘEBNÉHO PRO FENTONOVOU REAKCI.....	34
5.4.1 Výpočet TSK pro vzorek Povalu 205 a Povalu 405.....	35
5.4.2 Výpočet Fentonových činidel o molárním poměru PVA: H_2O_2 : $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, který je roven 1:10:1, pro 150 ml vzorku PVA 405 o koncentraci 200 mg.l^{-1}	35
6 VÝSLEDKY A DISKUSE	38

6.1	ROZKLAD PVA FENTONOVOU REAKCÍ	38
6.1.1	Poval 205 koncentrace 200 mg.l ⁻¹	38
6.1.2	Poval 205 koncentrace 500 mg.l ⁻¹	40
6.1.3	Poval 205 koncentrace 1000 mg.l ⁻¹	41
6.1.4	Poval 405 koncentrace 200 mg.l ⁻¹	43
6.1.5	Poval 405 koncentrace 500 mg.l ⁻¹	44
6.1.6	Monitoring TOC a IC	46
6.1.7	Tvorba sraženin během FR a problémy s jejich odstraněním	46
6.1.8	Monitoring ORP	48
6.1.9	Hmotnostní bilance Fentonovy reakce	49
6.2	AEROBNÍ ROZKLAD PRODUKTŮ PO FENTONOVĚ OXIDACI PVA.....	51
6.2.1	Porovnání doby rozkladu Povalu 205 o koncentraci 200 mg.l ⁻¹ a jeho produktů po Fentonově reakci.....	51
6.2.2	Rozklad produktů vzniklých degradací Povalu 205 (500 mg.l ⁻¹) po 24 hodinách Fentonovy reakce.....	53
6.2.3	Rozklad produktů vzniklých degradací Povalu 205 (500 mg.l ⁻¹) po 2 hodinách Fentonovy reakce.....	55
	ZÁVĚR	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	61
	SEZNAM OBRÁZKŮ	62
	SEZNAM TABULEK.....	63

ÚVOD

V současné době je celosvětovým trendem zvyšování životní úrovně, ve všech směrech lidské činnosti a s tím je spojena také intenzifikace průmyslové výroby, která má za následek produkci velkého množství odpadních vod kontaminovaných širokou škálou syntetických chemických látek, které zatěžují životní prostředí (ŽP). Velké množství z těchto látek je špatně biologicky rozložitelné, proto dochází k jejich akumulaci v ŽP. Snaha odstranit tyto problémy je hybnou silou pro vývoj cenově přístupných technických řešení.

Mezi v poslední době velmi často používanou variantu pro odstranění polutantů a úpravu odpadních vod patří pokročilé oxidační procesy (AOP), jež jsou založeny na produkci hydroxylových radikálů s vysokou oxidační schopností. Mezi těmito procesy je široce studována a používána metoda Fentonovy reakce, která je založená na produkci hydroxylových radikálů vzniklých homogenní katalýzou peroxidu vodíku s ionty železa za kyselého pH.

Polyvinylalkohol patří mezi ve vodě rozpustné polymerní látky. PVA je používán v nejrůznějších průmyslových odvětvích. Mezi hlavní zdroje odpadních vod obsahujících PVA patří papírenský a textilní průmysl, kde je využíván k apretaci. Produkované odpadní vody jsou různorodou směsí, která je těžko biologicky rozložitelná. Z tohoto důvodu není možné použít degradaci aktivovaným kalem, ale je zapotřebí předúprava pomocí chemických a fyzikálních metod. Navíc přísné emisní limity znečištění odpadních vod a důraz na ekonomický aspekt použité metody vede k hledání dalších účinnějších a finančně méně náročných metod. Tato práce je tudíž zaměřená na zkoumání účinnosti metody biologické degradace PVA po předúpravě Fentonovou reakcí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYVINYL ALKOHOL

Polyvinylalkohol patří mezi syntetické polymerní látky. Lze jej také označit za hydrofilní polymer, to znamená, že je rozpustným ve vodě. Jeho rozpustnost závisí na počtu acetátových skupin zbylých po hydrolýze. Zastoupení acetátových skupin v polymerním řetězci pak označujeme jako stupeň hydrolýzy. PVA je zcela rozpustný ve vodě od 5 % stupně hydrolýzy. Odolává organickým rozpouštědlům, jako jsou benzen, benzín a alkoholy, ve kterých je nerozpustný, ale při styku s anorganickými kyselinami dochází k jeho rozrušování [1, 2].

1.1 Výroba

Při výrobě PVA není možné využít jeho monomer vinylalkohol, jelikož je nestabilní a přechází rychle na stabilní acetaldehyd. Proto je vyráběn hydrolýzou alkoholického roztoku polyvinylacetátu v kyselém nebo zásaditém prostředí. Výsledný produkt je ve formě bílého prášku [2, 3, 4].

1.2 Vlastnosti

PVA se vyskytuje ve formě bílého prášku a nemá toxické vlastnosti. Díky svým vlastnostem a chemické struktuře je možná jeho úplná degradace v přírodě. PVA je odolný vůči organickým rozpouštědlům, olejům a tukům. Má výborné emulgační, filmotvorné a lepicí vlastnosti. PVA je rozpustný ve vodě a v kyselinách, ale jeho rozpustnost ve vodě lze odstranit síťováním, nebo acetylací. Pokud je obsah acetylových skupin 20 %, tak jej můžeme označit za termoplast se sklonem ke krystalizaci, díky tomu jej lze využít pro výrobu vláken. Tyto vlákna nejsou rozpustná ve studené či teplé vodě, ale pouze ve vodě vařící. V bezvodém prostředí je stálý do 140 °C. Od této teploty pak nastává jeho rozklad projevující se také barevnými změnami, od teploty 160 °C je pak rozklad spontánní. Během této degradace dochází k odštěpování vody a ke vzniku prostorové sítě spojené kyslíkovými můstky. Pokud dojde k překročení teploty 200 °C, nastává jeho uhelnatění. Teplota skelného přechodu T_g je 85 °C. Mezi pevnosti vláken z tohoto materiálu σ_p je 400 MPa [1, 3, 4].

1.3 Aplikace

PVA se používá jako stabilizátor a zahušťovadlo suspenzí např. nátěrové hmoty, k apretaci textilu a papíru. Je používán v potravinářském průmyslu k zahušťování potravin. Slouží jako vnitřní výstelka hadic odolných benzínům a olejům. Ve formě chirurgických nití je používán ve zdravotnictví. Další možná využití: textilní vlákna, obalové fólie, surovina pro výrobu polyvinylacetalů, ochranný koloid při suspenzních polymeracích, pro výrobu vodou rozpustných obalů, separačních fólií a chemických vláken [1, 2, 3, 4].

2 DEGRADACE PVA OXIDAČNÍMI PROCESY

PVA je hydrofilním polymerem, což znamená, že je ve vodě rozpustný. Zvyšováním produkce papírenského a textilního průmyslu, které jsou hlavními producenty odpadních vod obsahujících značné množství tohoto polymeru, se naskytla otázka jak toto znečištění odstranit s co nejmenšími ekonomickými a technologickými nároky. Otázkou jak postupovat se zabývalo mnoho odborníků a bylo a stále je vymyšleno mnoho různých postupů založených na chemických, biologických i fyzikálních principech a zákonitostech nebo jejich společné kombinaci

Mezi oxidační procesy patří tyto: pokročilé oxidační metody (AOP), které jsou založeny na procesu tvorby hydroxylových radikálů probíhající za atmosférického tlaku a při teplotě okolí. Principem těchto metod je vznik radikálů se silnými oxidačními účinky, nejčastěji hydroxylového, který může vzniknout fotolýzou peroxidu vodíku, ozónu a katalýzou oxidu titaničitého. Vzniklé hydroxylové radikály způsobují vlastní proces rozkladu PVA [5, 6].

Oxidace PVA peroxodisíranem aktivovaná teplem, Fe^{2+} , Fe^0 , při které je dosaženo úplné oxidace za 10-30 minut v závislosti na teplotě 60 nebo 80 °C. Autoři uvádějí, že optimální molární poměr peroxodisíranu ku Fe^{2+} nebo Fe^0 je 1:1 a doba pro úplnou oxidaci při teplotě 20 °C je 2 hodiny. Produktem této oxidace PVA je biologicky rozložitelná vinyloctová kyselina [7].

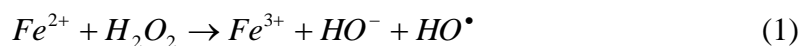
Další možností jako předstupeň biologické degradace je mokrá oxidace vod kyslíkem nebo vzduchem za zvýšeného tlaku a teploty [6]. Elektrochemická oxidace PVA použitím RuO_2/Ti anody, kdy Kim a kol. zjistili, že efektivita elektrochemické oxidace PVA byla závislá na operačních podmínkách, jako jsou koncentrace chloridu, PVA, hustota proudu a průtokové rychlosti [8].

2.1 Rozklad PVA Fentonovým a foto-Fentonovým procesem

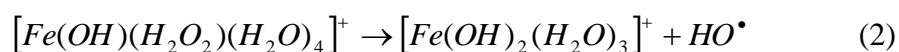
Fentonův proces pro úpravu vody z procesu odšlichtování studovali v roce 1997 Lin SH a kolektiv. Cílem jejich práce bylo stanovit optimální podmínky pro co nejvyšší odstranění CHSK a barevnosti dané odpadní vody. Ke studiu použili uměle připravenou odpadní vodu, která obsahovala méně než 0,2 % PVA a barvivo Blue G nebo Black B. Poměr koncentrací CHSK PVA a barviv Blue G nebo Black B byl $100 \text{ mg.l}^{-1}:158,71 \text{ mg.l}^{-1}$ nebo $100 \text{ mg.l}^{-1}:100 \text{ mg.l}^{-1}$. Dále se v této studii zaměřili na vliv koncentrací Fentonových činidel

FeSO₄ a H₂O₂ na průběh reakce. Při studiu vlivu pH došli k závěru, že optimální je pH 3. Zjistili také, že teplota hraje významnou roli v ovlivňování reakce H₂O₂ s FeSO₄, z výsledků pokusů pak stanovili optimální teplotu na 30 °C. Zabývali se také procesem následné chemické koagulace, velikostí vzniklých vloček a dobou sedimentace, která při těchto provozních podmínkách trvala přes hodinu, a byla následkem produkce velkého množství malých vloček. Pro urychlení procesu sedimentace použili přísádku povrchově aktivních látek. Studium reakční kinetiky došli k závěru, že proces úpravy této syntetické odpadní vody vystihuje kinetická rovnice prvního řádu, ve které rychlostní koeficient byl silně závislý na teplotě a koncentraci FeSO₄ a H₂O₂ a také, že teplotní závislost následuje Arrheniovu korelaci, zatímco závislosti koncentrací FeSO₄ a H₂O₂ jsou dobře popsány exponenciálně [9].

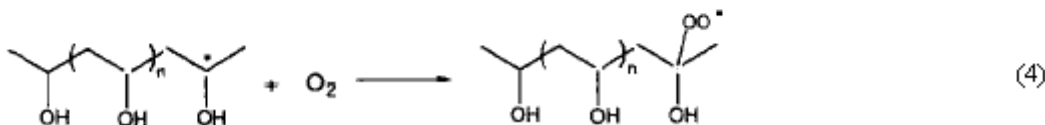
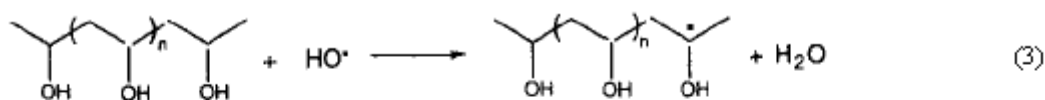
Lei L a kolektiv zkoumali v roce 1999 oxidační degradaci PVA pomocí fotochemicky umocněné Fentonovy reakce, kterou bylo dosaženo účinné odstranění PVA. Pokusy byly prováděny v sádkovém reaktoru za použití střednětlaké rtuťové výbojky, reakční doba fotolýzy byla 120 minut, teplota byla udržována na 40 °C a pH 4. Bylo prokázáno, že při počátečním molárním poměru Fe(II) : PVA-jednotkám 1: 20 a po přidavku stechiometrické množství H₂O₂ potřebné pro úplnou oxidaci PVA je 90 % organického rozpuštěného uhlíku (DOC) mineralizováno během 30 minut po nastavení uvedených podmínek. Průběh degradace byl analyzován pomocí měření rozpuštěného organického uhlíku. Z výsledků odvodili, že se jedná o jednoduchý redoxní mechanismus, při kterém je Fe(II) oxidováno na Fe(III) a peroxid vodíku redukován na hydroxidový iont zároveň s tvorbou hydroxylového radikálu, tento proces je popsán rovnicí (1) [10].



Uvedená reakce by mohla být popsána i takto:



Vzniklý hydroxylový radikál pak atakuje molekulu PVA za odštěpení vodíku (3), proto jsou iniciovány tyto oxidační degradace přes peroxylové radikály (4) [10].



V roce 2000 Kang SF a kolektiv studovali použití foto-Fentonova procesu k odbarvení odpadní vody z textilního průmyslu. Mezi hlavní složky obsažené v těchto vodách patří barviva a PVA. Tohoto poznatku bylo využito k přípravě syntetické odpadní vody, která byla připravena rozpuštěním 100 mg PVA a 100 mg barviva R94H v 1 l destilované vody. Pokusy byly prováděny v prstencovém křemenném reaktoru o objemu 2,2 l, který byl umístěn ve fotokomoře obsahující 16 nízkotlakých UV lamp vyzařujících UV záření o vlnové délce 254 nm. Zjistili, že míra odstranění barviva značně souvisí s množstvím vytvořených HO[•] radikálů. Optimální podmínky pro tyto účely byly stanoveny při pH 3-5. Za těchto podmínek může být během 30 minut odstraněno až 96 % barvy, ale díky fotoredukci železitého iontu na železnatý iont bylo pozorováno znovuzabarvení roztoku po 30 minutách. Zvyšováním dávky železnaté soli a intenzity UV záření působilo kladně na odstranění barviva. Je ale důležité podotknout, že dávka železnaté soli má roli urychlovací v počátečním období procesu, kdežto velikostí dávky H₂O₂ kontrolujeme celou účinnost procesu. Bylo také zjištěno, že odstranění barevnosti není výrazně potlačováno pozadím CHSK s přispěním PVA. Toto tvrzení bylo potvrzeno během pokusů zjištěním, že peroxid vodíku efektivně zoxidoval barevné znečištění, zatímco odstranění CHSK bylo minimální [11].

Boshmann SH a kolektiv zkoumali v roce 2001 degradaci PVA pomocí homogenní a heterogenní fotokatalýzy použité v rozšířené fotochemické Fentonově reakci. Při experimentech byl použit PVA o třech různých molekulárních hmotnostech a to 15 000, 49 000 a 100 000 g.mol⁻¹. Pokusy byly studovány ve dvou reakčních systémech. Homogenní tvořený železnatými ionty a peroxidem vodíku a heterogenním tvořeným železitými ionty zachycenými na zeolitu Y a peroxidem vodíku. Pokusy s homogenním reakčním systémem byly prováděny ve vsádkovém reaktoru opatřeném střednětlakou rtuťovou výbojkou. Dovnitř tohoto reaktoru bylo aplikováno 80 % stechiometrického množství H₂O₂, které by bylo potřebné pro úplnou oxidaci PVA. Množství železnatých iontů bylo dáno poměrem síranu železnatého a jednotek polyvinylalkoholu, který byl stanoven 1:20 molům.

Na základě výsledků pokusů odborníci usoudili, že degradační reakce probíhají hlavně uvnitř supermakromolekul, ve kterých dochází k oxidaci organických látek až na oxid uhličitý, který z nich poté odchází. Vznik těchto supermakromolekul v rané fázi reakce skládající se z oxidovaného PVA a ze zadržného Fe^{III} byl podpořen experimentálními důkazy, např. tím, že nízkomolekulární meziproducty jako kyselina mravenčí, kyselina šťavelová nebo formaldehyd nebyly v průběhu degradace PVA v homogenním Fentonově systému nalezeny. K jinému závěru dospěli v případě heterogenního systému, kde bylo zřejmé, že degradace probíhá jinak. Nasvědčoval tomu vznik kyseliny šťavelové a úbytek molekulárních hmotností monodisperzních vzorků PVA během ozařování střednětlakou rtuťovou výbojkou. Z takto zjištěných výsledků odvodili, že v průběhu degradace PVA v heterogenním systému dochází k rozštěpení jeho řetězce v libovolných polohách, kdy reakční centra se nachází uvnitř fotokatalýz na Fe^{III} – zeolit Y [12].

Kang SF a kolektiv v roce 2002 zveřejnili výsledky svých dalších měření zaměřených na jednotlivé části Fentonova procesu a to oxidaci a koagulaci a jejich vlivu na odstranění barvy a CHSK z uměle připravené odpadní vody vzniklé smícháním roztoku barviva R94H o koncentraci 20 mg.l^{-1} s roztokem PVA o koncentraci 125 mg.l^{-1} . Výsledná CHSK byla 250 mg.l^{-1} . Během pokusů byla hodnota pH rovna 4. Z naměřených výsledků vyvodili, že k odbarvení dochází hlavně oxidací barviva hydroxylovými radikály a následná koagulace hraje jen malou roli. Díky tomu může být 95 % barvy odstraněno v prvních 5 minutách. Zjistili také, že pro odstranění CHSK na požadovanou úroveň je zapotřebí značné dávky Fentonových činidel. Dále konstatovali, že odstranění CHSK se děje hlavně skrz koagulaci založenou na Fentonově reakci, kde potřebné železité ionty jsou tvořeny již během Fentonovy reakce. Dále bylo zjištěno, že nebarevné pozadí tvořené PVA soupeří s barvivem o HO^{\cdot} ionty a tím snižuje stupeň jeho odstranění. Zjištěný poměr účinnosti odstranění barvy Fentonovým procesem nebo železitou koagulací byl 5,6 a 1,2 s ohledem na odstranění CHSK. Proto autoři navrhují používání Fentonova procesu hlavně pro odbarvení odpadní vody. Během pokusů vyšlo najevo, že rozdílné rychlosti míchání mají jen nepatrný vliv na proces odbarvování během Fentonovy reakce a jsou tedy v průmyslovém měřítku zanedbatelné. Z těchto faktů pak vyvodili, že Fentonovu reakci lze rychle použít v existující sraženinové jednotce pro odstranění barvy bez potřeby obnovovat čistící prostředky [13].

Lecheng LEI a kolektiv v roce 2003 studovali proces degradace ethanolu a PVA ve vodě za pomoci H_2O_2 , UV/ H_2O_2 , Fentonova a foto-Fentonova procesu. Pomocí UV/VIS spektrofotometrie zjistili, že dochází k snadné tvorbě komplexů vzniklých mezi Fe(III) a organickou látkou, degradovanou během tohoto procesu. Rozklad organické látky pomocí oxidace hydroxylovými ionty v průběhu Fentonova a foto-Fentonova procesu je menší, než rozklad probíhající ve vzniklých komplexech. Domnívali se, že hydroxylové radikály zapojené ve foto-Fentonově reakci byly tvořeny rozkladem H_2O_2 , fotolýzou Fe_{aq}^{3+} a rozkladem hydratovaného Fe(IV)-komplexu, ale ne tradiční Fentonovou reakcí. Jimi zjištěné experimentální důkazy to potvrdily. Doba ozařování při foto-Fentonově reakci byla 3 hodiny. Reakce probíhala ve vsádkovém reaktoru při pH 3 a teplotě 30 °C. Během experimentů používali vodné roztoky PVA a ethanolu o koncentraci uhlíku 200 mg.l⁻¹ a 400 mg.l⁻¹. Molární poměr H_2O_2 a $FeSO_4$ byl 1:20 a dávka H_2O_2 odpovídala stechiometrickému množství potřebnému k úplné oxidaci ethanolu a PVA [14].

Girroto JA a kolektiv v roce 2006 studovali degradaci PVA v laboratorním měřítku s cílem zjistit vliv provozních podmínek na degradační rychlost. Pokusy byly prováděny v sádkovém fotoreaktoru vybaveném střednětlakou rtuťovou výbojkou. Vědci studovali vliv doby kontaktu, poměru Fentonových činidel na degradační rychlost roztoků PVA o různých koncentracích. Hodnocení experimentů bylo založeno na základě analýz rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Pokusy byly plánovány pomocí simulací v neuronové síti, pomocí které byly zpracovávány i průběžné výsledky analýz. Objevili závislost tvorby nerozpustné tuhé fáze na počáteční koncentraci DOC a přidaném množství H_2O_2 a Fe(II). Tato pevná fáze měla charakter hnědě zbarvených částic, které lze oddělit mechanickými metodami. Z tohoto důvodu je tato metoda vhodná pro odstranění organického znečištění obsaženého v odpadních průmyslových vodách obsahujících PVA. Zjistili také, že použitím vhodných reakčních podmínek lze odstranit více než 90 % DOC [15].

2.2 Biologická degradace PVA po předúpravě oxidačními procesy

Odpadní vody z textilního průmyslu obsahují velké množství šlichtovacích činidel, mezi něž patří i PVA. Pro odstranění PVA lze zvolit cestu chemické oxidace pomocí Fentonových činidel, která je spojená s vysokými náklady, a nebo metodu biologické degradace, která je ale omezena toxicitou a koncentrací znečištění v dané odpadní vodě a proto je biologická úprava této vody pomocí aktivovaného kalu omezena. Tento fakt potvrzuje i sku-

tečnost, že schopnost degradovat PVA mají jen některé adaptované mikroorganismy. Proto je vhodné využít kombinaci předúpravy chemickými procesy mezi nimiž je nejúčinnější v případě odstranění PVA Fentonova reakce s následnou biodegradací [17].

Biodegradace PVA je proces náhodného rozštěpení hlavního uhlíkatého řetězce způsobeného dvouenzymově katalyzovanou oxidací. Enzymy zodpovědné za rozštěpení polymerního řetězce byly indikovány jako oxidázy a hydrolázy. Organismy, které používají tyto skupiny enzymů schopné rozkládat PVA, byly nalezeny v různých typech životního prostředí, nicméně tento proces je velmi pomalý a ve většině případů i omezený okolními podmínkami. Proto lze rychlost a rozsah těchto procesů zvýšit zařazením předúpravy PVA pomocí chemických a oxidačních procesů, mezi něž patří i Fentonova reakce [16].

Larking DM a kolektiv v roce 1999 zveřejnili svou studii o degradaci PVA pomocí kombinace chemické předúpravy a biologické degradace hnilobnou houbou *Pycnoporus cinnabarinus*. Z jejich výzkumu vyplynulo, že biodegradace PVA podrobeného předoxidaci Fentonovými činidly byla mnohem rychlejší z důvodu zvýšení aktivity oxidás během procesu biologického rozkladu. Během procesu biodegradace PVA objevili absenci lignin peroxidasy a Mn peroxidasy a zjistili také, že celková aktivita oxidas byla ekvivalentní aktivitě laccasy, z těchto faktů vyvodili předpoklad, že převládajícím enzymem *P. cinnabarinus* byla zmíněná laccasa. Začleněním glukosy jako zdroje C způsobilo zvýšení aktivity oxidásy a tím i zvýšení stupně biodegradace PVA [16].

Rozklad PVA *Phanerochaete chrysosporium* po předúpravě Fentonovou reakcí studoval v roce 2002 Huang H a kolektiv. Studované roztoky PVA BP05 a BF17 byly o koncentraci 5 % (w.v⁻¹). Tyto vzorky byly předupraveny Fentonovou reakcí, při pH 4,2 po které byly ponechány odstát 24 hodin při pokojové teplotě, poté bylo upraveno pH na pH 6. Takto upravený vzorek byl podroben biologické degradaci pomocí bílé plísně rodu basidiomycete *P. chrysosporium* CCRC 36200. Degradace probíhala za míchání při teplotě 37 °C 7 dní. Během testů zjistili, že převládajícím enzymem vyloučeným z *P. chrysosporium* byla mangan peroxidasa a také nebyla detekována aktivita enzymů laccasy a lignin peroxidasy, z toho vyplývá, že v procesu biodegradace PVA je pravděpodobně zapojen enzym mangan peroxidasa. Rozkladem PVA touto kombinovanou metodou došlo k odstranění BP05 a BF17 jako CHSK 74,4 % a 72,8 %, jako TOC 63,7 % a 57,7 % a za pomoci gelové permeační chromatografie zjistili, že v průběhu tohoto procesu došlo ke snížení molekulární váhy PVA [17].

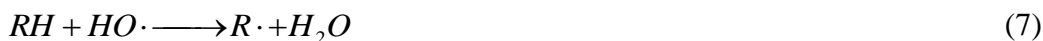
3 FENTONOVA REAKCE

Fentonova reakce používána k degradaci těžko rozložitelných a biologicky nerozložitelných polutantů. Tato reakce patří mezi pokročilé oxidační procesy (AOP), které jsou založeny na procesu tvorby hydroxylových radikálů. Hydroxylové radikály jsou vysoce reaktivní a mají vysoký oxidační potenciál (2,80 V). Tvorba hydroxylových radikálů během Fentonovy reakce je založena na reakci peroxidu vodíku s ionty železa v kyselém prostředí a ovlivňují ji okolní podmínky [18].

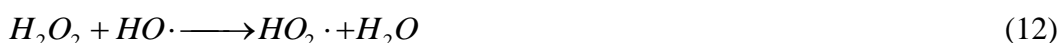
3.1 Chemismus Fentonovy reakce

Mechanismus Fentonovy reakce je založen na reakci peroxidu vodíku s ionty železa a není ani dnes zcela objasněn. Existují dva pohledy na věc. První považuje mechanismus Fentonovy reakce za radikálový řetězový, zde řadíme Haber – Weisův radikálový mechanismus, na který navázala nová modifikace radikálového řetězového mechanismu navržená Barbem a spolupracovníky. Druhá varianta předpokládá intermediální tvorbu komplexu katalyzující iont Fe – peroxid vodíku [22]. Dle autorů Walling a Kato se Fentonův proces v kyselém prostředí skládá z chemické oxidace a chemické koagulace organických složek [21].

Jedním z hlavních přípustných mechanismů Fentonovy reakce je produkce hydroxylových radikálů ($HO\cdot$) dle rovnice (5), poté co je katalyzátor této reakce regenerován reakcí (6), nebo reakcí Fe^{3+} s přechodnými hydroxylovými radikály (7 – 9) [18, 19, 21, 23].



Nicméně na oxidační proces mohou mít negativní vliv konkurenční reakce (10 – 14)

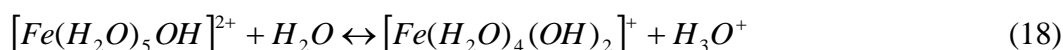
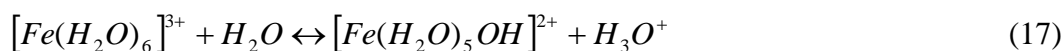




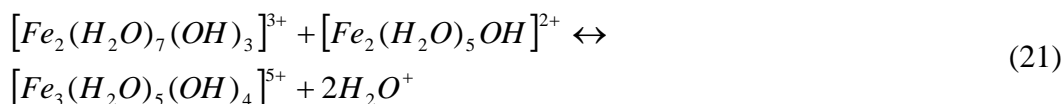
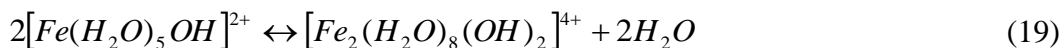
a vedlejší reakce reakčního systému (15 a 16)



Kde dimerizaci organických molekul barviv (16) je výhodné využít k odbarvení [23]. Při úpravě odpadní vody Fentonovou reakcí hraje důležitou roli také koagulace, protože železité ionty vzniklé během Fentonovy reakce mohou tvořit s hydroxidovými ionty hydroxoželezité komplexy (17 - 18) [23].



Tyto komplexy mají tendenci polymerizovat při pH 3,5 – 7 (19 – 21). Díky koagulaci jsou z odpadní vody sráženy zbývající molekuly odbarvených organických barviv, které v ní zůstaly po Fentonově reakci s minimální produkcí odpadního kalu [23].



Účinnost Fentonovy reakce je zvyšována UV zářením o vlnových délkách 180 – 400 nm, které způsobuje v kyselém prostředí fotolýzu peroxidu vodíku za vzniku $HO \cdot$ radikálů (22) spolu s malým množstvím $HOO \cdot$ radikálů (23), fotochemickou regeneraci železnatých iontů fotoredukci s iontů železitých (24), které jsou produkovány v průběhu klasické Fentonovy reakce. Souhrně je pak tento proces označován jako Foto-Fentonova reakce [20, 22].



3.2 Faktory ovlivňující Fentonovu reakci

Na Fentonovu reakci má vliv celá řada faktorů, proto je důležité na ně brát ohledy, jak v praxi, tak při experimentech.

3.2.1 pH

Bylo zjištěno, že účinnost Fentonovy reakce je silně závislá na pH. Katalytické aktivity je dosahováno při pH 2,8–3. Růst pH nad pH 3 má za následek srážení železitých iontů ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a vede k přednostnímu rozkladu H_2O_2 na O_2 a H_2O . Tvorba $\text{Fe}(\text{II})$ komplexů při tomto pH pak vede ke snížení koncentrace Fe^{2+} iontů. Silně kyselé pH inhibuje reakci redukce Fe^{3+} iontů s H_2O_2 a tím regeneraci Fe^{2+} iontů [18, 19, 21].

3.2.2 Reakční teplota

Rychlost Fentonovy reakce roste se vzrůstající teplotou, se zřetelnějším efektem u teplot nižších než 20 °C. Pokud však růst teploty pokračuje i nad interval 40 – 50 °C dochází k poklesu účinnosti v důsledku rozkladu H_2O_2 na kyslík a vodu, jehož rychlost se zvyšuje 2,2 krát na každých 10 °C v teplotním intervalu 20 – 100 °C [18, 19].

3.2.3 Reakční doba

Doba reakce potřebná pro úplnou Fentonovu reakci závisí na mnoha proměnných, které jsou zde diskutovány, nejvýrazněji však na dávce katalyzátoru a koncentraci znečištění.

3.2.4 Dávka peroxidu vodíku a železnatých iontů

Dávka Fentonových činidel má významný vliv na účinnost Fentonovy reakce. Dávka H_2O_2 silně ovlivňuje, do jakého stupně bude daná organická látka oxidována, což má velký vliv u těch látek, u kterých jsou některé meziprodukty toxické. Obvykle odpovídá teoretickému stechiometrickému množství H_2O_2 potřebnému k produkci kyslíku, takové která by odpovídala CHSK. Ačkoliv skutečné množství je určeno až dílčími pokusy v závislosti na podmínkách redukce dávky rozkládaných organických polutantů [18,19].

Přesná dávka železa se stanovuje experimentálně tak, že se reakce provádí s různými dávkami iontů železa až do doby, kdy zvýšení dávky nevyvolá žádnou odezvu. Pro mnoho aplikací není důležité, zda použijeme jako katalyzátor Fentonovy reakce železitou nebo

železnatou sůl. Pokud jsou však použity nízké dávky Fentonových činidel (např. méně jak $10\text{-}25\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) mělo by být preferováno dávkování železnatých iontů [18, 19].

4 CÍLE PRÁCE

Tato práce je zaměřená na stanovení vhodných podmínek pro účinnou oxidační degradaci vodného roztoku polyvinylalkoholu Fentonovou reakcí, s cílem využít jako další stupeň procesu pro odstranění PVA biologickou degradaci pomocí aktivovaného kalu za aerobních podmínek. Úkolem bylo provést testy biologického rozkladu vodného roztoku PVA po úpravě Fentonovou reakcí za aerobních podmínek. Zhodnotit výsledky aerobního biologického rozkladu PVA a nalézt nejúčinnější postup při kombinaci těchto dvou metod.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Chemikálie a biologický materiál

5.1.1 Použité chemikálie

Uvedené chemikálie byly distribuovány firmami Lachema a.s. Brno, Fluka a Penta.

H_2O_2	-	peroxid vodíku (30,84 hmot.%)
H_2SO_4	-	kyselina sírová
NaOH	-	hydroxid draselný
KMnO_4	-	manganistan draselný
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	-	kyselina šťavelová
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu železnatého
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2$	-	benzoan sodný
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu hořečnatého
CaCl_2	-	chlorid vápenatý
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	hexahydrát chloridu železitého
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	síran amonný
H_3BO_3	-	kyselina boritá
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu zinečnatého
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	tetrahydrát síranu manganatého
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	heptahydrát síranu kobalnatého
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	tetrahydrát molybdenanu amonného
KH_2PO_4	-	dihydrogenfosforečnan draselný
K_2HPO_4	-	hydrogenfosforečnan draselný
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného

KOH	-	hydroxid draselný
HgCl ₂	-	chlorid rtuťnatý
MnSO ₄ ·4H ₂ O	-	tetrahydrát síranu manganatého

PVA – obchodním názvem Poval 205 - 88 % hydrolyzy a Poval 405 - 81 % hydrolyzy, molární hmotnost 25 000 – 30 000 g/mol, chemická spotřeba kyslíku CHSK 1667 mg O₂/g (stanoveno Dichromanovou metodou na UIOŽP), prášková forma, výrobce Kuraray.

5.1.2 Minerální médium

Minerální médium bylo připraveno dle předpisů ÚIOŽP vycházejícího z normy ČSN EN 29408 pro hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí (Metoda stanovení spotřebou kyslíku v respirometru). 1 litr minerálního média byl připraven následujícím způsobem, do provzdušněné destilované vody byly přidány tato množství roztoků:

20 ml fosfátového pufru o pH 7,2 (8,2 g KH₂PO₄; 21,8 g K₂HPO₄; 44,7 g Na₂HPO₄·12H₂O se rozpustí v 1 litru destilované vody); 1 ml MgSO₄·7H₂O (22,5 g.l⁻¹); 1 ml FeCl₃·6H₂O (0,25 mg.l⁻¹); 1 ml CaCl₂ (27,5 g.l⁻¹); 5 ml (NH₄)₂SO₄ (10 g.l⁻¹); 1 ml roztoku stopových prvků (0,75 g H₃BO₃; 3 g FeSO₄·7H₂O; 0,10 g ZnSO₄·7H₂O; 0,50 g MnSO₄·4H₂O; 0,05 g CuSO₄·5H₂O; 0,1813 g CoSO₄·7H₂O; 0,05 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O se rozpustí v 1 litru destilované vody)

5.1.3 Biologický materiál

Pro testování biologického rozkladu produktů Fentonovy reakce za aerobních podmínek byl použit aerobní kal z čistírny odpadních vod Zlín Malenovice. Kal byl zbaven hrubých nečistot pomocí hrubého síta. Byla stanovena jeho sušina a byl probubláván vzduchem a uchováván při laboratorní teplotě. Před použitím byl odebrán vypočtený objem kalu potřebný pro dosažení dané koncentrace sušiny, ten byl odstředěn při 4600 ot.min⁻¹, teplotě 20 °C po dobu 10 minut, poté byl supernatan slit a zbytek rozpuštěn v provzdušněném minerálním médiu nebo přímo v provzdušněném vzorku s přidavkem minerálních prvků a pufru.

5.1.4 Přístrojové vybavení

Analyzátor celkového organického uhlíku (TOC-5000A, Schimadzu Corp., Rakousko)

Centrifuga Rotanta 460 R (Hettich Zentrifugen, SRN)

Analytické váhy KERN 770 (Gottl. Kern & Sohn GmbH, SRN)

pH metr CPH 51 SET-1 (Eltecd)

pH elektroda HI 1230 (Hanna instruments)

TMS měřicí systémy typ 302 (Malá skála)

Míchačka MM2A (Laboratorní přístroje Praha)

Míchačka Elmag. MM4 (Lavat)

Mikropipeta 100 – 1000 μ l (Biohit OY Finsko)

Mikropipeta 20 – 200 μ l (Biohit OY Finsko)

Špičky (Brand Německo; Biohit Norsko)

Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

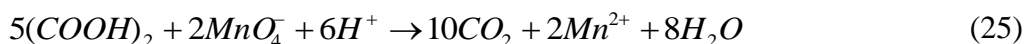
5.2 Postup pokusů k odstranění PVA Fentonovou reakcí

Pokusy byly prováděny v 250 ml kádinkách za denního světla a laboratorní teploty 25 °C po dobu 2 až 24 hodin. Do 150 ml vodného roztoku PVA o různých koncentracích bylo přidáno vypočtené množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Poté byl roztok míchán na magnetické míchače a po rozpuštění heptahydrátu síranu železnatého bylo upraveno pH kyselinou sírovou (1:3) na pH 2,5- 3. Po úpravě pH bylo přidáno mikropipetou potřebné množství peroxidu vodíku. Reakční směs byla po dobu 2 hodin míchána pomocí magnetické míchačky (150 $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$), poté ponechána do druhého dne. Vzorky byly odebírány v časových intervalech 10, 20, 30, 40, 60, a 120 minut a po 24 hodinách. Po odběru byly vzorky upraveny 1M-NaOH. Vzniklá sraženina byla odstraňována filtrací, nebo odstředěním a následnou filtrací přes filtrační papír červené pásky, případně zmražením, odstředěním a filtrací. Postup odstranění sraženiny byl zvolen dle jejího typu. U takto upravených vzorků byl stanoven celkový rozpuštěný organický uhlík TOC a anorganický uhlík IC na analyzátoru celkového organického uhlíku.

5.3 Metody stanovení

5.3.1 Stanovení přesné koncentrace H_2O_2

Princip: Manganistan draselný reaguje s kyselinou šťavelovou dle následující za vzniku oxidu uhličitého manganatých iontů a vody dle rovnice (25). Skutečná koncentrace manganistanu se pak vypočítá matematickým vyjádřením z této rovnice.



Postup: Na analytických vahách navážíme s přesností na desetiny mg vypočtené množství dihydrátu kyseliny šťavelové. Navážku převedeme do titrační baňky, rozpustíme v přiměřeném množství destilované vody, okyselíme přidávkem 5 ml 2M- H_2SO_4 a zahřejeme na cca 80 °C. Horký roztok stitrujeme odměrným roztokem manganistanu draselného do prvního stálého růžového zabarvení (do zabarvení, které vydrží alespoň 10 s). Z počátku titrujeme zvolna a vyčkáváme na odbarvení titrovaného roztoku. Teprve při okamžitém odbarvení přidavku titračního roztoku (dostatečné množství Mn^{2+} iontů v roztoku) můžeme titraci urychlit.

Z rovnice pak:



dále víme, že 1 mol $H_2C_2O_4$ je úměrný 1 molu $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

$$m_{KMnO_4} = \frac{m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot 2 \cdot M_{KMnO_4}}{5 \cdot M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}} \quad (26)$$

$$c_{KMnO_4} = \frac{m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot 2}{5 \cdot M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_{KMnO_4}} \quad (27)$$

Kde:

m_{KMnO_4} ... hmotnost manganistanu draselného v odměrném roztoku [g]

$m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$... navážka dihydrátu kyseliny šťavelové [g]

$M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$... molární hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové [126,07 g·mol⁻¹]

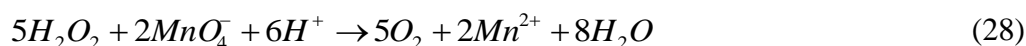
M_{KMnO_4} ... molární hmotnost manganistanu draselného [158,034 g·mol⁻¹]

V_{KMnO_4} ... objem odměrného roztoku manganistanu draselného [l]

c_{KMnO_4} ... koncentrace odměrného roztoku manganistanu draselného [mol.l⁻¹]

5.3.2 Stanovení koncentrace peroxidu vodíku

Pro určení skutečné koncentrace peroxidu vodíku bylo použito manganometrické stanovení, při kterém dochází k reakci peroxidu vodíku s manganistanovými ionty v kyselém prostředí za vzniku kyslíku, manganatých iontů a vody. První přebytek manganistanových aniontů je pak detekován vizuálně růžovým zabarvením. Z rovnice (28) pak můžeme při známé koncentraci roztoku manganistanu určit přepočtem skutečnou koncentraci peroxidu vodíku.



Postup: ze zásobního roztoku peroxidu vodíku bylo odpipetováno 25 ml do titrační baňky, zředěno na cca 200 ml destilovanou vodou a okyseleno 30 ml H₂SO₄ (1:3). Po přidání 5 kapek 10 % roztoku MnSO₄·4H₂O, byl roztok stitrován za stálého míchání 0,1 N-KMnO₄ o známé koncentraci do stálého růžového zabarvení.

Z rovnice pak:



$$m_{100\%H_2O_2} = \frac{5}{2} \cdot c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{H_2O_2} \cdot F \quad (29)$$

$$\% = \frac{m_{100\%H_2O_2}}{V_{H_2O_2} \cdot \rho_{H_2O_2}} \cdot 100 \quad (30)$$

Kde:

$m_{100\%H_2O_2}$... hmotnost „100%“ peroxidu vodíku [g]

c_{KMnO_4} ... koncentrace odměrného roztoku manganistanu draselného [mol.l⁻¹]

V_{KMnO_4} ... objem odměrného roztoku manganistanu draselného [l]

$M_{H_2O_2}$... molární hmotnost peroxidu vodíku [34,02 g.mol⁻¹]

F ... ředění

%	... hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku [%]
$V_{H_2O_2}$... objem zředěného vzorku peroxidu vodíku [ml]
$\rho_{H_2O_2}$... hustota roztoku peroxidu vodíku [g.ml ⁻¹]

5.3.3 Stanovení celkového organického uhlíku

Celkový organický uhlík (TOC) byl stanoven pomocí analyzátoru celkového organického uhlíku Schimadzu, model TOC – 5000A z rozdílu hodnot celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC).

Stanovení TC je založeno na oxidaci veškerého uhlíku obsaženém ve vzorku v proudu kyslíku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při teplotě 670 °C. Vzniklý oxid uhličitý prochází infračerveným detektorem, ve kterém je převeden na signál, který vznikl absorpcí záření příslušné vlnové délky a je zapsán v podobě píku, jehož výška je přímo úměrná koncentraci TC obsaženém ve vzorku.

Při stanovení IC je vzorek nastříknut v proudu kyslíku do nádoby s kyselinou fosforečnou, ve které dochází k vytěsnění oxidu uhličitého, který je následně detekován v infračerveném detektoru jako v předchozím stanovení.

5.3.4 Stanovení hmotnostní bilance po Fentonově reakci

Pokusy byly prováděny v 2 l kádinkách za stálého míchání na magnetických míchačkách po dobu 24 hod za laboratorní teploty 25 °C. K 1 litru vodného roztoku PVA o dané koncentraci bylo přidáno vypočtené množství $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, po rozpuštění upraveno pH a přidáno vypočtené množství peroxidu vodíku. Po uplynutí časového intervalu byl vzorek prefiltrován pomocí Bychnerovy nálevky nejprve přes filtrační papír červené pásky (předem promytý horkou destilovanou vodou a vysušený do konstantní hmotnosti) a poté filtrát ještě jednou přes filtrační papír modré pásky (předem promytý horkou destilovanou vodou a vysušený do konstantní hmotnosti). Filtrační papíry s filtračními koláči byly vysušeny při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti a stanovená sušina. Ve filtrátu i sušině sraženiny byla stanovena koncentrace organického uhlíku na analyzátoru uhlíku Schimadzu.

5.3.5 Stanovení pH

Za použití dvou tlumivých roztoků s hodnotami pH 7,00 a pH 10,00 byl pH metr kalibrován. Poté byla za stálého míchání stanovena hodnota pH reakční směsi. Korekce na teplotu nebyla prováděna.

5.3.6 Stanovení sušiny kalu

10 ml suspenze aerobního kalu bylo vakuově zfiltrováno přes filtrační papír červené pásky, ten byl pak vysušen při 105 °C do konstantní hmotnosti a po vychladnutí v exikátoru zvaženo. Z rozdílu hmotností před odběrem a po odběru a vysušení a z objemu dávkované suspenze kalu byla vypočtena sušina kalu v mg.l^{-1} .

5.3.7 Stanovení aerobního rozkladu

Pokusy byly prováděny na přístroji BIAL, ve kterých je biologický rozklad podporován dostatečným přísunem kyslíku. Stanovení BSK je zde založeno na manometrickém principu, kdy produkovaný oxid uhličitý vzniklý biochemickým rozkladem organických sloučenin přechází z kapalné fáze do plynné (v závislosti na pH, solnosti atd.). Z plynné fáze je odčerpáván reakcí s hydroxidem draselným, který je umístěn v absorpčních zkumavkách s otvory (epruvedkách) za vzniku uhličitánů draselných. Spotřeba kyslíku se projeví snížením tlaku v plynné fázi v měrné baňce díky němuž dojde k posunu měrné kapaliny v manometrické trubici. Z rozdílu dílků v čase je pak vypočtena biologická spotřeba kyslíku za jednotlivá období.

Postup stanovení: do testovacích měrných lahvíček bylo dávkováno vždy 3 x vedle sebe: 45 ml provzdušněného minerálního média a 5 ml inokula o koncentraci sušiny 1000 mg.l^{-1} (slepý pokus). Jedna srovnávací látka: 5 ml benzoanu sodného o koncentraci 1000 mg.l^{-1} (navážka rozpuštěna v provzdušněném minerálním médiu); 5 ml inokula o koncentraci sušiny 1000 mg.l^{-1} a 40 ml provzdušněného minerálního média. Vzorek byl připravován 3 x vedle sebe postup viz. daný pokus. Celkový počet měrných lahvíček byl 10. Zároveň s nimi bylo připraveno 10 kompenzačních lahvíček: 49 ml provzdušněné destilované vody, 1 ml roztoku HgCl_2 (10 g.l^{-1}).

Poté byly jak měrné tak kompenzační lahvičky opatřeny zátkou s gumovým těsněním, ve které byla umístěna epruvetka se čtyřmi pecičkami pevného KOH. Takto připravené

baňky byly umístěny do temperanční vany přístroje Bial a silikonovými hadičkami propojeny s dělenou kapilárou (U-trubicí), utaženy vršky baněk, zapnut termostat a třepací rošt. Vzorky ponechány temperovat po dobu 1 hodiny poté byla nastavena 0 hodnota mezi 5 až 7 dílkem a po ustálení byl započat odečet času a posunu měrné kapaliny v kapiláře. Vždy na počátku a na konci měření bylo u vzorků změřeno pH, TOC, IC a stanovena sušina.

5.4 Výpočet množství H_2O_2 potřebného pro Fentonovou reakci

Podle rovnice reakce (31) je možné předpokládat, že 1 g H_2O_2 je zdrojem 0,47 g O_2 [22]:



Chemická spotřeba čistého PVA ($CHSK_{PVA}$) je 1667 mg $O_2 \cdot g^{-1}$.

Množství H_2O_2 potřebné pro zoxidování PVA pak vypočteme dle rovnice (32):

$$V_{H_2O_2} = \frac{c_{PVA} \cdot 10^{-3} \cdot V_{PVA} \cdot CHSK_{PVA}}{1000 \cdot 0,47} \cdot \frac{100}{\rho_{H_2O_2} \cdot w_{H_2O_2}} \quad (32)$$

kde:

$V_{H_2O_2}$... objem zásobního roztoku peroxidu vodíku [ml]

c_{PVA} ... hmotnostní koncentrace roztoku PVA [$mg \cdot l^{-1}$]

V_{PVA} ... objem roztoku PVA [l]

$CHSK_{PVA}$... chemická spotřeba kyslíku [$mg \cdot g^{-1}$]

$\rho_{H_2O_2}$... hustota zásobního roztoku peroxidu vodíku [$g \cdot ml^{-1}$]

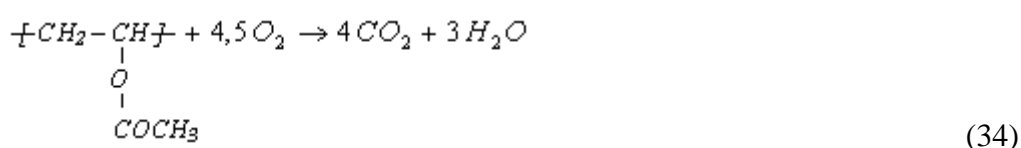
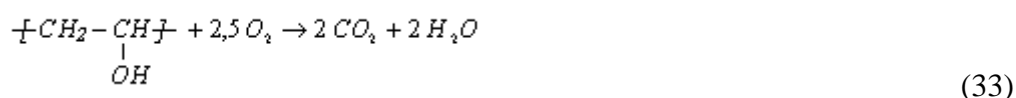
$w_{H_2O_2}$... hmotnostní koncentrace zásobního roztoku peroxidu vodíku [%]

Množství zásobního roztoku peroxidu vodíku pro oxidaci 150 ml PVA o koncentraci 200 $mg \cdot l^{-1}$ bylo vypočteno dosazením rovnice (32).

$$V_{H_2O_2} = \frac{200 \cdot 10^{-3} \cdot 0,15 \cdot 1667}{1000 \cdot 0,47} \cdot \frac{100}{1,11 \cdot 30,84} = 0,3108 \text{ ml}$$

5.4.1 Výpočet TSK pro vzorek Povalu 205 a Povalu 405

Teoretická spotřeba kyslíku (TSK) byla vyjádřena na základě vyčíslené rovnice (33) pro vinylalkoholové jednotky a rovnicí (34) pro jednotky vinylacetátové, výsledné TSK byla vypočtena jako součet těchto dvou hodnot vynásobených procentem hydrolyzy, které nám udává procentuální zastoupení vinylalkoholových a vinylacetátových jednotek v polymerním řetězci PVA.



Výpočet molární hmotnosti pro Poval 205 s 88 % hydrolyzy:

$$Mr_{Poval205} = \%_{hydrolyzy} \cdot Mr_{PVA} + (1 - \%_{hydrolyzy}) \cdot Mr_{PVAc} \quad (35)$$

$$Mr_{Poval205} = 0,88 \cdot 44 + 0,12 \cdot 86 = 49,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mr_{PVA} ... Molární hmotnost vinylalkoholové jednotky [44 g·mol⁻¹]

Mr_{PVAc} ... Molární hmotnost vinylacetátové jednotky [86 g·mol⁻¹]

$\%_{hydrolyzy}$... stupeň hydrolyzy polymerního řetězce PVA [-]

Stejným způsobem byla vypočtena molární hmotnost pro Poval 405 s 81,5 % hydrolyzy, která má hodnotu 51,77 g·mol⁻¹.

5.4.2 Výpočet Fentonových činidel o molárním poměru PVA:H₂O₂:FeSO₄·7H₂O, který je roven 1:10:1, pro 150 ml vzorku PVA 405 o koncentraci 200 mg·l⁻¹

Výpočet látkového množství PVA:

$$n_{PVA} = \frac{c_{PVA} \cdot V_{PVA}}{M_{PVA}} \quad (36)$$

kde:

n_{PVA} ... látkové množství PVA [mol]

c_{PVA} ... hmotnostní koncentrace PVA v roztoku [g.l^{-1}]

V_{PVA} ... objem roztoku PVA [l]

M_{PVA} ... molární hmotnost PVA [g.mol^{-1}]

po dosazení:

$$n_{PVA} = \frac{c_{PVA} \cdot V_{PVA}}{M_{PVA}} = \frac{0,2 \cdot 0,15}{51,77} = 5,794 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Z molárního poměru reakčních činidel je patrné, že látkové množství H_2O_2 bude 10 krát větší.

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10 \cdot n_{PVA} = 10 \cdot 5,794 \cdot 10^{-4} = 5,794 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Objem zásobního roztoku byl vypočten dle rovnice (37):

$$V_{30,84\% \text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \%_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (37)$$

po dosazení:

$$V_{30,84\% \text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 100}{\rho_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \%_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{5,794 \cdot 10^{-3} \cdot 34,02 \cdot 100}{1,11 \cdot 30,84} = 0,5759 \text{ ml}$$

kde:

$V_{30,84\% \text{H}_2\text{O}_2}$... objem 30,84 % peroxidu vodíku [ml]

$n_{\text{H}_2\text{O}_2}$... látkové množství peroxidu vodíku [mol]

$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$... molární hmotnost peroxidu vodíku [g.mol^{-1}]

$\rho_{\text{H}_2\text{O}_2}$... hustota zásobního roztoku peroxidu vodíku [g.ml^{-1}]

$\%_{\text{H}_2\text{O}_2}$... hmotnostní koncentrace peroxidu vodíku [%]

Výpočet navážky heptahydrátu síranu železnatého:

Z molárního poměru reakčních činidel je patrné, že látkové množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bude stejné.

$$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{PVA}} = 5,794 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Pak hmotnost navážky byla vypočtena dosazením do této rovnice.

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \quad (38)$$

Kde:

$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$... hmotnost navážky $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$... látkové množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [mol]

$M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$... molární hmotnost $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Po dosazení:

$$m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 5,794 \cdot 10^{-4} \cdot 278,02 = 0,16108 \text{ g}$$

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Rozklad PVA Fentonovou reakcí

Rozklad PVA byl prováděn se syntetickou odpadní vodou, která byla simulována vodným roztokem PVA o koncentracích 200, 500 a 1000 mg.l⁻¹. S takto připravenými vzorky byly prováděny pokusy, kdy byl sledován vliv molárního poměru Fentonových činidel (H₂O₂:Fe²⁺) na účinnost odstranění PVA v závislosti na jeho koncentraci v roztoku a čase. Během reakce byl také sledován oxidačně-redukční potenciál z důvodu určení přítomnosti HO• radikálů, které jsou nežádoucí pro následnou biologickou degradaci aerobním kalem.

Experimenty byly prováděny vždy třikrát vedle sebe za denního světla, laboratorní teploty v 250 ml skleněných kádinkách. Před započítáním pokusu byla navážka FeSO₄.7H₂O rozpuštěna ve 150 ml roztoku PVA, poté bylo upraveno pH pomocí kyseliny sírové na 2,5–3. Následně bylo přidáno potřebné množství peroxidu vodíku mikropipetou a započato měření času. Po dobu reakce byly vzorky míchány pomocí magnetického míchadla (150 ot.min⁻¹). Odběr vzorků byl v časových intervalech 10, 20, 30, 40, 60 a 120 min a po 24 hodinách. Reakce byla ukončena přidávkem 1M-NaOH, kterým bylo pH vždy upraveno na 9. Úpravou pH na 9 došlo k tvorbě zákalu a vloček, které měly různou tendenci k sedimentaci. Proto bylo nutné u některých vzorků, je zamrazit a poté odstředit a supernatan přefiltrovat přes destilovanou vodou promytý a vysušený filtrační papír červené pásky. Takto upravené vzorky byly podrobeny analýze TOC, IC na detektoru celkového organického uhlíku.

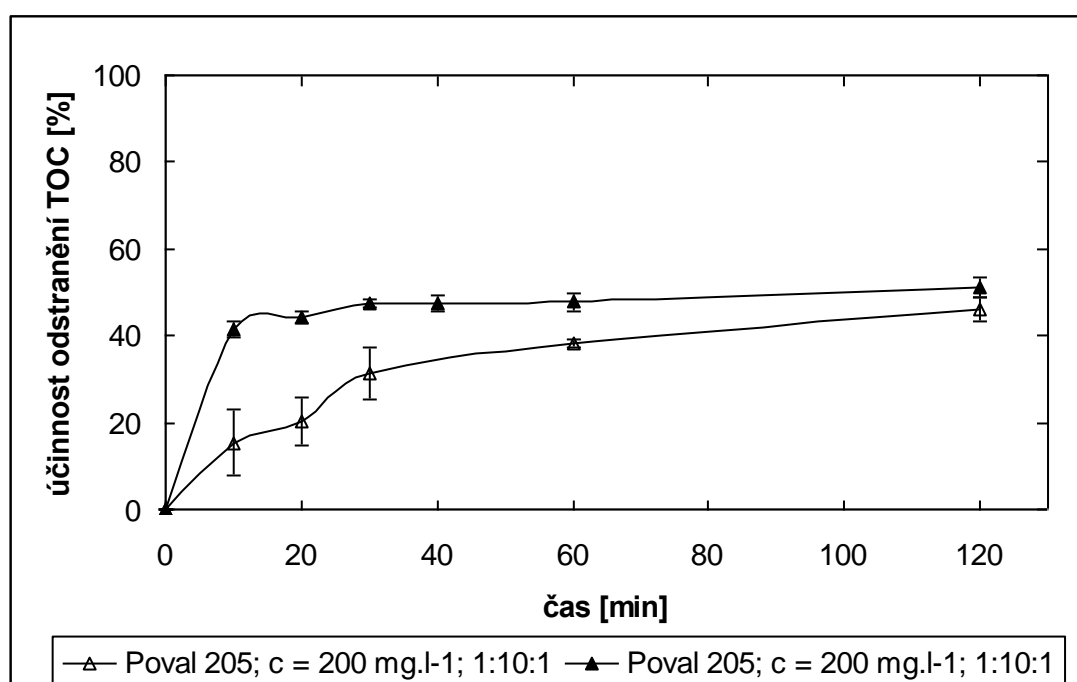
6.1.1 Poval 205 koncentrace 200 mg.l⁻¹

Testy byly prováděny při dvou různých molárních poměrech PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O a to 1:10:1 a 1:10:0,5. Postup pro první z nich byl následující:

150 ml vzorku odpadní syntetické vody obsahující Poval 205 o koncentraci 200 mg.l⁻¹ bylo odpipetováno do 250 ml skleněné kádinky s míchadlem a přidána navážka FeSO₄.7H₂O (0,1702 g). Po rozpuštění přídatku železa bylo pH upraveno 1 kapkou kyseliny sírové (1:3) na pH 2,5 – 3. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání mikropipetou nadávkováno 0,608 ml peroxidu vodíku a započato měření doby reakce. V průběhu reakce byl měřen oxidačně-redukční potenciál ORP-elektrodou. U odebraného vzorku bylo změněno počáteční pH a poté upraveno 1M-NaOH na pH 9, kterým se zajistilo zastavení reak-

ce. Poté byl vzorek ponechán stát asi 60 minut, dokud nedošlo k vytvoření vloček a k jejich sedimentaci. Následně byl odstředěn na centrifuze při teplotě 20 °C, 6000 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut. Supernatan byl poté přefiltrován přes filtrační papír červené pásky a filtrát analyzován na analyzátoru celkového organického uhlíku. Účinnost odstranění PVA byla vyjadřována z úbytku TOC.

V případě druhého poměru byl postup identický, lišil se jen navázkou FeSO₄·7H₂O (0,0851 g) a na rozdíl od prvního poměru bylo nutné pro odstranění zbytkového zákalu rezatého zbarvení vzorek zamrazit před vlastním odstředěním a filtrací.



Obr. 1: Účinnost odstranění Povalu 205 o počáteční koncentraci 200 mg.l⁻¹ FR při molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺), pH 2,5-3, 25°C

Z naměřených dat vyplývá a obrázek 1 to potvrzuje, že kinetika Fentonovy reakce je rychlejší s vyšší koncentrací železnatých iontů. Účinnost odstranění PVA je vyšší u molárního poměru 1:10:1 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺) než u 1:10:0,5, kdy dochází k odstranění 41, 46 % TOC během prvních 10 minut, poté dochází k zpomalení odbourávání PVA, kdy po dvou hodinách je účinnost 51 % po 24 hodinách je dosaženo odstranění PVA až z 84 %. Na rozdíl od poměru 1:10:0,5 na němž je patrná nižší rychlost odbourávání PVA a nižší účinnost odstranění, kterého bylo dosaženo. Po 2 hodinách reakce je PVA odbourán z 46,06 % a po 24 hodinách jen z 63,92 %.

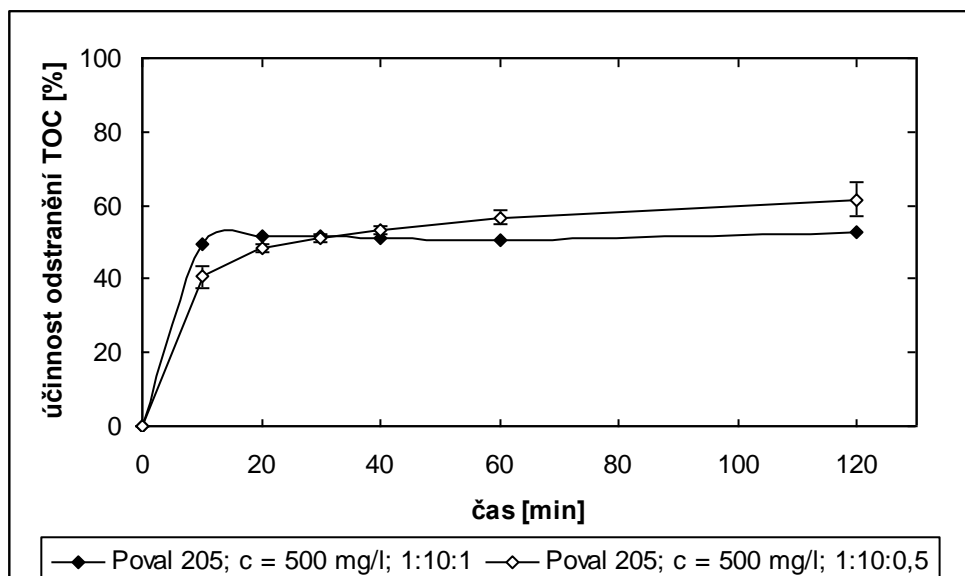
Také je důležité upozornit na problémy s odstraňováním zbarvení, zákalu a vloček, které se při tomto poměru formují velmi pomalu a k úplnému odbarvení roztoku po úpravě pH nedojde vůbec u vzorků odebraných v intervalech 10 – 60 minut, po 24 hodinách však dochází ke vzniku tmavě zelených dobře sedimentovatelných vloček. U vzorků upravovaných molárním poměrem 1:10:1 pak tyto problémy nejsou a stačí použít k odstranění vloček odstředění a filtraci přes papírový filtr červené pásky. Vločky mají oranžovo-hnědou barvu v intervalu 10-120 minut po 24 hodinách pak vznikají vločky tmavězelené.

6.1.2 Poval 205 koncentrace 500 mg.l⁻¹

Experimenty byly provedeny při dvou různých molárních poměrech PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O a to 1:10:1 a 1:10:0,5. Postup pro první z nich byl následující:

150 ml vzorku odpadní syntetické vody obsahující Poval 205 o koncentraci 500 mg.l⁻¹ bylo odpipetováno do 250 ml skleněné kádinky s míchadlem a přidána navážka FeSO₄.7H₂O (0,4256 g), zapnuto míchání dokud nedošlo k jeho rozpuštění. Poté bylo pH upraveno 1 kapkou kyseliny sírové (1:3) na pH 2,5-3. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání mikropipetou nadávkováno 1,521 ml peroxidu vodíku a započato měření doby reakce. V průběhu reakce byl měřen oxidačně-redukční potenciál ORP-elektrodou. U odebraného vzorku bylo změřeno počáteční pH a poté upraveno 1M-NaOH na pH 9, kterým byla FR ukončena. Poté byl vzorek ponechán stát cca 60 minut dokud nedošlo k vytvoření vloček a k jejich sedimentaci. Následně byl odstředěn na centrifuze při teplotě 20 °C, 6000 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut. Supernatan byl poté přefiltrován přes filtrační papír červené pásky a filtrát analyzován na analyzátoru celkového organického uhlíku. Účinnost odstranění PVA byla vyjadřována z úbytku TOC.

V případě druhého poměru byl postup identický lišil se jen navážkou FeSO₄.7H₂O (0,2128 g) a na rozdíl od prvního poměru bylo nutné pro odstranění zbytkového zákalu rezatého zbarvení vzorek zamrazit před vlastním odstředěním a filtrací.



Obr. 2: Účinnost odstranění Povalu 205 o počáteční koncentraci 500 mg.l^{-1} FR při pH 2,5-3, 25°C , molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)

Z naměřených dat vyplývá a obrázek 2 to potvrzuje, že kinetika Fentonovy reakce je v prvních 10 minutách FR rychlejší s vyšší koncentrací železnatých iontů. Účinnost odstranění PVA je vyšší u molárního poměru 1:10:1 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺) než u 1:10:0,5, kdy dochází k odstranění 49,50 % TOC během prvních 10 minut, poté dochází k zpomalení odbourávání PVA, kdy po dvou hodinách je účinnost 52,93 % po 24 hodinách je dosaženo odstranění PVA až z 80,32 %. Na rozdíl od poměru 1:10:0,5 na němž je patrná nižší rychlost odbourávání PVA v počáteční fázi reakce a tudíž i nižší účinnost odstranění TOC (40,59 %) během prvních 10 min FR, ale po 2 a 24 hodinách je dosaženo účinnosti vyšší (61,57 %, 82,43 %) oproti předchozímu molárnímu poměru PVA:H₂O₂:Fe²⁺.

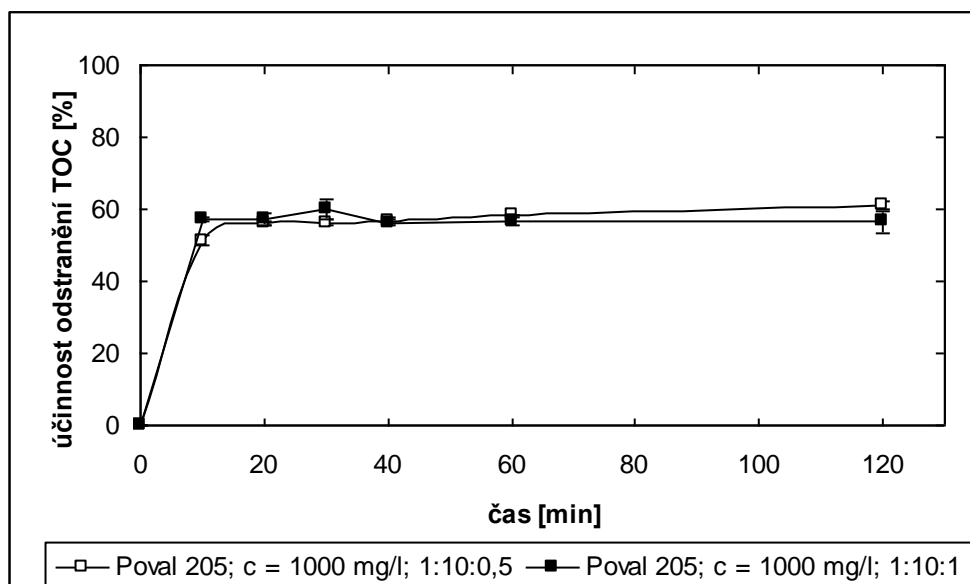
6.1.3 Poval 205 koncentrace 1000 mg.l^{-1}

Experimenty byly provedeny při dvou různých molárních poměrech PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O a to 1:10:1 a 1:10:0,5. Postup pro první z nich byl následující:

150 ml vzorku odpadní syntetické vody obsahující Poval 205 o koncentraci 1000 mg.l^{-1} bylo odpipetováno do 250 ml skleněné kádinky s míchadlem a přidána navážka FeSO₄.7H₂O (0,851 g), zapnuto míchání dokud nedošlo k jeho rozpuštění. pH nebylo u tohoto poměru upravováno kyselinou sírovou, mělo totiž hodnotu 3,86-3,9. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání mikropipetou nadávkováno 3,042 ml peroxidu

vodíku a započato měření doby reakce. V průběhu reakce byl měřen oxidačně-redukční potenciál ORP-elektrodou. U odebraného vzorku bylo změřeno počáteční pH a poté upraveno 1M-NaOH na pH 9, kterým byla FR ukončena. Poté byl vzorek ponechán stát cca 60 min, dokud nedošlo k vytvoření vloček a k jejich sedimentaci. Následně byl odstředěn na centrifuze při teplotě 20 °C, 6000 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut. Supernatan byl poté přefiltrován přes filtrační papír červené pásky a filtrát analyzován na analyzátoru celkového organického uhlíku. Účinnost odstranění PVA byla vyjadřována z úbytku TOC.

V případě druhého poměru byl postup identický, lišil se jen navázkou FeSO₄·7H₂O (0,4257 g), nutností přidavku kyseliny sírové pro úpravu pH na 2,78-2,83 a na rozdíl od předchozího poměru bylo nutné pro odstranění zbytkového zákalu rezatého zbarvení vzorek zamrazit před vlastním odstředěním a filtrací.



Obr. 3: Účinnost odstranění Povalu 205 o počáteční koncentraci 1000 mg.l⁻¹ FR při pH 2,5-3, 25°C, molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)

Účinnost odstranění pro oba molární poměry má po celou dobu téměř stejný charakter, který je zachycen na obrázku 3. Účinnost po 10 minutách je 57,07 % pro molární poměr 1:10:1 a 51,24 % pro molární poměr 1:10:0,5. Po 2 hodinách pak dosahuje hodnot 56,41 % pro (PVA:H₂O₂:Fe²⁺) 1:10:0,5 a 61,23 pro (PVA:H₂O₂:Fe²⁺) 1:10:1 a po 24 hodinách vzrostla hodnota jejich účinnosti na 83,51 % a 84,04 %. Závěrem bych chtěla poznamenat, že po přidavku peroxidu dojde k vínovému zbarvení roztoku, toto zbarvení se mnění

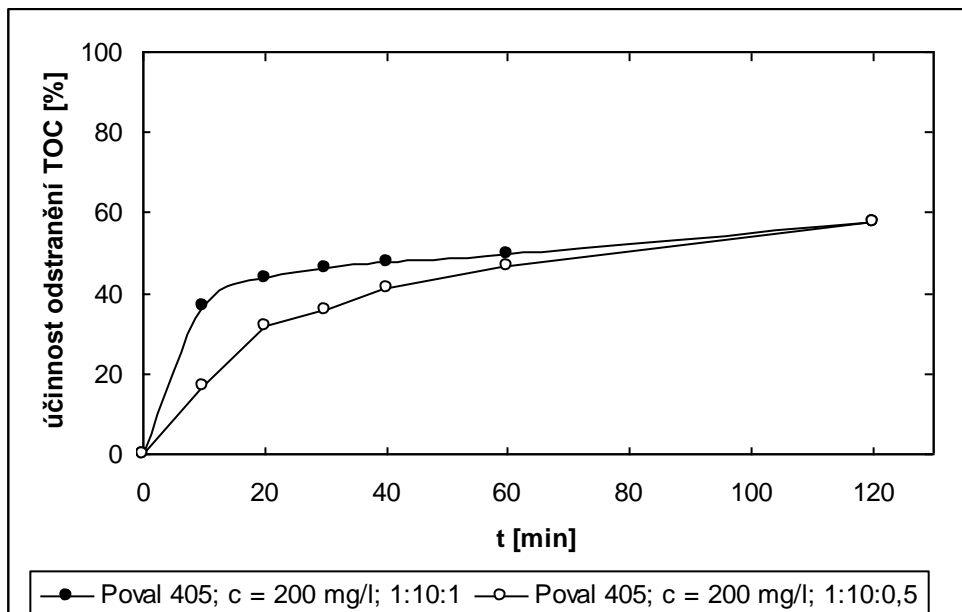
v oranžové a v prvních 7 minutách FR dochází k vzniku většího množství pěny, která však po této době začíná opad a kolem 20 minuty reakce již není přítomna vůbec.

6.1.4 Poval 405 koncentrace 200 mg.l⁻¹

Testy byly prováděny při dvou různých molárních poměrech PVA:H₂O₂: FeSO₄.7H₂O a to 1:10:1 a 1:10:0,5. Postup pro první z nich byl následující:

150 ml vzorku odpadní syntetické vody obsahující Poval 205 o koncentraci 200 mg.l⁻¹ bylo odpipetováno do 250 ml skleněné kádinky s míchadlem a přidána navážka FeSO₄.7H₂O (0,1610 g), zapnuto míchání až došlo k jeho rozpuštění. Poté bylo pH upraveno 1 kapkou kyseliny sírové (1:3) na pH 2,5 – 3. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání mikropipetou nadávkováno 0,576 ml peroxidu vodíku a započato měření doby reakce. V průběhu reakce byl měřen oxidačně-redukční potenciál ORP-elektrodou. U odebraného vzorku bylo změřeno počáteční pH a poté upraveno 1M-NaOH na pH 9, kterým se zajistilo zastavení reakce. Poté byl vzorek ponechán stát asi 60 minut, dokud nedošlo k vytvoření vloček a k jejich sedimentaci. Následně byl odstředěn na centrifuze při teplotě 20 °C, 6000 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut. Supernatan byl poté přefiltrován přes filtrační papír červené pásky a filtrát analyzován na analyzátoru celkového organického uhlíku. Účinnost odstranění PVA byla vyjadřována z úbytku TOC.

V případě druhého poměru byl postup identický, lišil se jen navážkou FeSO₄.7H₂O (0,0806 g) a na rozdíl od 1. poměru bylo nutné pro odstranění zbytkového zákalu rezatého zbarvení vzorek zamrazit před vlastním odstředěním a filtrací.



Obr. 4: Účinnost odstranění Povalu 405 o počáteční koncentraci 200 mg.l^{-1} FR při pH 2,5-3, 25°C , molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)

Z naměřených dat vyplývá a obrázek 1 to potvrzuje, že kinetika Fentonovy reakce je rychlejší s vyšší koncentrací železnatých iontů. Účinnost odstranění PVA během prvních 10 minut je vyšší u molárního poměru 1:10:1 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺) (36,87 %) než u 1:10:0,5, kdy dochází k odstranění jen 16,09 % TOC. Poté dochází ke zpomalení odbourávání PVA, kdy po dvou hodinách je účinnost 57,47 %, u molárního poměru 1:10:0,5 (57,78 %), ale po 24 hodinách je opět dosaženo vyšší účinnosti odstranění PVA molárním poměrem 1:10:1 (82,30 %), než poměrem 1:10:0,5 (79,18 %). Jde vidět, že vyšší dávka železnatých iontů má za následek vyšší účinnost odstranění Povalu 405 z roztoku.

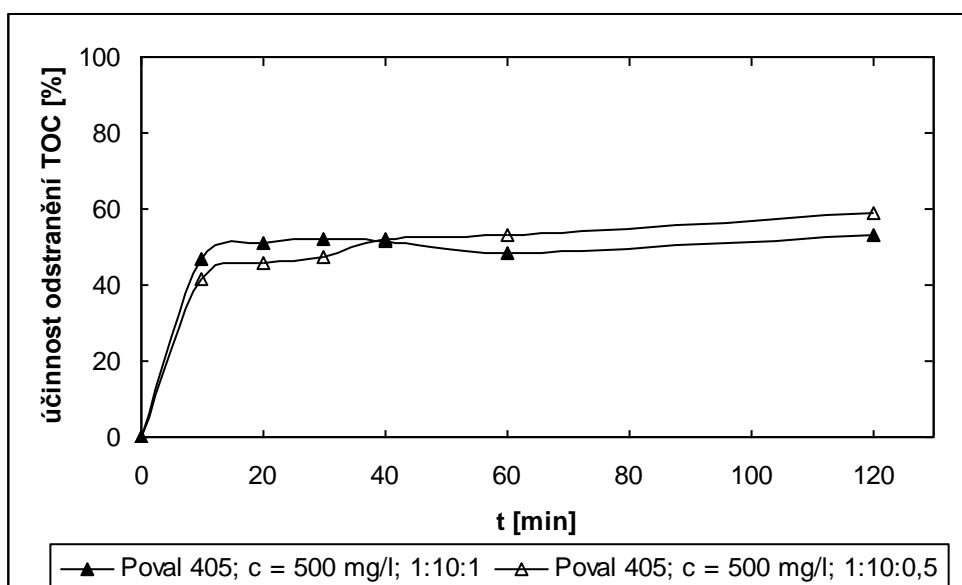
6.1.5 Poval 405 koncentrace 500 mg.l^{-1}

Experimenty byly provedeny při dvou různých molárních poměrech PVA:H₂O₂:FeSO₄·7H₂O a to 1:10:1 a 1:10:0,5. Postup pro první z nich byl následující:

150 ml vzorku odpadní syntetické vody obsahující Poval 205 o koncentraci 500 mg.l^{-1} bylo odpipetováno do 250 ml skleněné kádinky s míchadlem a přidána navážka FeSO₄·7H₂O (0,4028 g), zapnuto míchání dokud nedošlo k jeho rozpuštění. Poté bylo pH upraveno 1 kapkou kyseliny sírové (1:3) na pH 2,5-3. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání mikropipetou nadávkováno 1,440 ml peroxidu vodíku a započato měření doby reakce. V průběhu reakce byl měřen oxidačně-redukční potenciál ORP-elektrodou. U ode-

braného vzorku bylo změřeno počáteční pH a poté upraveno 1M-NaOH na pH 9, kterým byla FR ukončena. Poté byl vzorek ponechán stát cca 60 minut dokud nedošlo k vytvoření vloček a k jejich sedimentaci. Následně byl odstředěn na centrifuze při teplotě 20 °C, 6000 ot.min⁻¹ po dobu 10 minut. Supernatan byl poté přefiltrován přes filtrační papír červené pásky a filtrát analyzován na analyzátoru celkového organického uhlíku. Účinnost odstranění PVA byla vyjadřována z úbytku TOC.

V případě druhého poměru byl postup identický, lišil se jen navázkou FeSO₄·7H₂O (0,2012 g) a na rozdíl od 1. poměru bylo nutné pro odstranění zbytkového zákalu rezatého zbarvení vzorek zamrazit před vlastním odstředěním a filtrací.



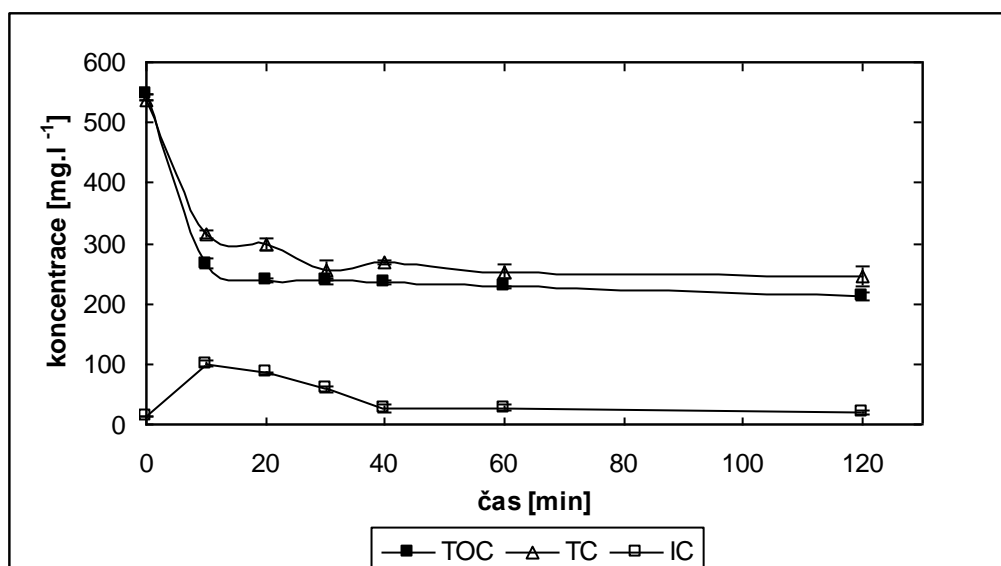
Obr. 5: Účinnost odstranění Povalu 405 o počáteční koncentraci 500 mg.l⁻¹ FR při pH 2,5-3, 25°C, molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)

Z naměřených dat vyplývá a obrázek 5 to potvrzuje, že kinetika Fentonovy reakce je v prvních 10 minutách FR nepatrně rychlejší s vyšší koncentrací železnatých iontů. Účinnost odstranění PVA je vyšší u molárního poměru 1:10:1 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺) než u 1:10:0,5, kdy dochází k odstranění 46,96 % TOC během prvních 10 minut, poté dochází k zpomalení odbourávání PVA, kdy po dvou hodinách je účinnost nižší 53,19 %, ale po 24 hodinách je dosaženo opět lepší účinnosti odstranění PVA a to 81,24 %. Na rozdíl od poměru 1:10:0,5, na němž je patrná nižší rychlost odbourávání PVA v počáteční fázi reakce a tudíž i nižší účinnost odstranění TOC (41,84 %) během prvních 10 min FR, po 2 je dosaženo účinnosti

vyšší (59,06 %) oproti předchozímu molárnímu poměru PVA:H₂O₂:Fe²⁺ a po 24 hodinách je dosaženo opět účinnosti nižší (78,32 %)

6.1.6 Monitoring TOC a IC

Průběh rozkladu PVA FR byl monitorován odběrem vzorků v časových intervalech, ve kterých byla sledována koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) a anorganického uhlíku (IC). Ze závislosti TOC a IC na době reakce je patrné, že během reakce dochází k rozkladu PVA až na oxid uhličitý, který ze systému odchází. Nárůst IC tento fakt potvrzuje, jelikož k nejvyššímu poklesu TOC i nárůstu IC došlo po prvních 10 minutách reakce. Postup uvedeného pokusu je popsán v kapitole 6.1.3. Na obrázku 3 jsou znázorněna data naměřená pro vzorek Povalu 205 (1000 mg.l⁻¹), reakční poměr byl 1:10:1 (PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O).



Obr. 6: Závislost TOC a IC na čase pro vzorek Povalu 205 (1000 mg.l⁻¹)

6.1.7 Tvorba sraženin během FR a problémy s jejich odstraněním

Během pokusů byly často pozorovány problémy s odstraňováním zabarvení, zákalu a vloček, které se při molárním poměru 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O) formují velmi pomalu a k úplnému odbarvení roztoku po úpravě pH nedojde vůbec u vzorků odebraných v intervalech 10 – 60 minut, po 120 minutách a 24 hodinách však dochází ke vzniku dobře sedimentovatelných vloček. U vzorků upravovaných molárním poměrem 1:10:1 pak tyto

problémy nejsou a stačí použít k odstranění vloček odstředění a filtraci přes papírový filtr červené pásky.

Tab. I: Zbarvení a odstranitelnost zákalu a vloček vzniklých úpravou pH vzorku po FR

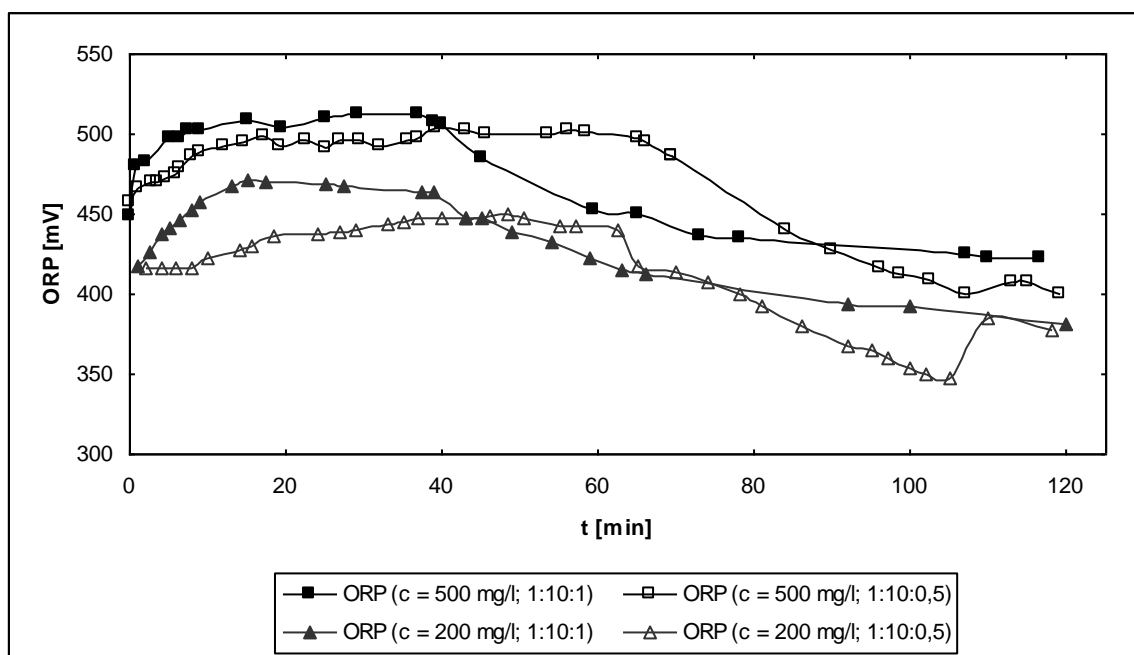
		Poval 205			Poval 405		
časový interval		10 – 60 min	120 min	24 hod	10 – 60 min	120 min	24 hod
koncentrace	molární poměr	barva a odstranitelnost					
200 mg.l ⁻¹	1:10:1	+ hnědo-oranžová	+ hnědo-oranžová	+ černá	+ tmavě-oranžová	+ tmavě-oranžová	+ černá
	1:10:0,5	- oranžová	- oranžová	+ černo-hnědá	- oranžová	- oranžová	+ černo-hnědá
500 mg.l ⁻¹	1:10:1	+ rezatá	+ černá	+ černá	+ tmavě-oranžová	+ hnědo-černá	+ černá
	1:10:0,5	* oranžová	+ hnědo-černá	+ brčálově-zelená	- oranžová	+ hnědo-oranžová	+ brčálově-zelená
1000 mg.l ⁻¹	1:10:1	+ oranžovo-hnědá	+ oranžovo-hnědá	+ černá			
	1:10:0,5	- oranžová	+ tmavě-hnědá	+ brčálově-zelená			

- * v intervalu 10 – 30 minut byl špatně odstranitelný zákal a vločky, v intervalu 40 a 60 minut byly již vzorky dobře upravitelné
- +... dobře odstranitelné, pro odstranění stačí odstředit a zfiltrovat (u tmavě-hnědých vloček a černých postačí pouhá filtrace)
- ... špatně odstranitelné, nutno pro odstranění barevnosti zamrazit, pak odstředit a zfiltrovat

Tabulka jedna dokumentuje barevnost vloček vzorků odebraných v různých časových intervalech a jejich odstranitelnost v závislosti na dávce železa, je z ní názorně vidět jednoznačný vliv koncentrace železa na odstranitelnost vloček. S vyšší dávkou železa vznikají dobře sedimentující vločky. Barevné přechody sraženin jsou dány zastoupením iontů železa s oxidačním stupněm 2+ a 3+ ve sraženině.

6.1.8 Monitoring ORP

Během Fentonovy reakce byl monitorován průběh oxidačně redukčního potenciálu (ORP) v závislosti na čase. Postup přípravy jednotlivých pokusů FR je popsán v kapitolách 6.1.1 až 6.1.5. Měření ORP pak probíhalo za pomoci ORP elektrody, která byla po dobu reakce umístěna v reakční směsi. Výstupní hodnoty ORP byly zapisovány ve zvolených intervalech a poté zpracovány do grafů, které představují závislost ORP na čase viz. obr. 7.



Obr. 7: Závislost ORP na čase pro vzorky Povalu 405

Z porovnání křivek pro stejnou koncentraci Povalu 405 ale jiné molární poměry vyplývá, že doba výskytu zvýšených oxidačně redukčních poměrů v reakčním systému je delší s nižší koncentrací železnatých iontů a kratší se zvyšující se koncentrací železnatých iontů. Délka intervalu zvýšených hodnot ORP pro vzorek Povalu 405 o koncentraci 500 mg.l^{-1} a molárním poměru 1:10:1 (PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O) byla cca 35 minut a dosáhla hodnot kolem 500 mV, kdežto pro molární poměr 1:10:0,5 měl počáteční nárůst ORP pozvolnější charakter, než dosáhl úrovně cca 500 mV a trval cca 57 minut.

U vzorků Povalu 405 o počáteční koncentraci 200 mg.l^{-1} jsou tendence růstu ORP identické s tím, že ORP dosahuje nižších hodnot max 450 mV v případě poměru 1:10:0,5 a max 471 mV při poměru 1:10:1. Interval zvýšených oxidačně-redukčních poměrů v první případě trval 44 minut pro nižší dávku železnatých iontů a 26 minut pro dávku vyšší.

6.1.9 Hmotnostní bilance Fentonovy reakce

Za účelem hmotnostně bilancovat obsah celkového uhlíku (TC) ve sraženině a ve filtrátu vzniklých po FR, kdy byly provedeny pokusy se dvěma vzorky:

- Poval 205: koncentrace PVA 200 mg.l^{-1} ; $V_{\text{PVA}} = 1 \text{ l}$;
 $m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 1,1345 \text{ g}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4,053 \text{ ml}$
- Poval 405: koncentrace PVA 200 mg.l^{-1} ; $V_{\text{PVA}} = 1 \text{ l}$;
 $m_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 1,0741 \text{ g}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,839 \text{ ml}$

K 1 litru těchto roztoků bylo přidáno vypočtené množství FeSO₄.7H₂O, po rozpuštění a po úpravě pH kyselinou sírovou (1:3) na pH 3 byl mikropipetou přidán peroxid vodíku tak, aby výsledný molární poměr byl 1:10:1 (PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O). Roztok byl během FR míchán po celou dobu reakce pomocí magnetického míchadla. FR byla po 24 hodinách ukončena úpravou pH 1M-NaOH na pH 9. Poté byl vzorek ponechán 1 hodinu odstát a následně byl přefiltrován přes předem destilovanou vodou promyté, vysušené a zvážené filtrační papíry červené pásky a následně vzniklý filtrát ještě přes filtrační papír pásky modré. Získaná sraženina byla vysušena při 105 °C a zvážena. Na závěr byl stanoven obsah celkového uhlíku jak ve sraženině, tak ve filtrátu. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce II.

Tab. II: Naměřené a vypočtené hodnoty TC vzorků Povalu 205 po FR

Typ PVA	Pevná fáze		Kapalná fáze	
	Hmotnost [mg]	Pevný uhlík [%]	Počáteční TC [mg.l ⁻¹]	Konečná TC [mg.l ⁻¹]
Poval 205	443,16	1,445	104,20	53,926
Poval 405	415,92	1,839	106,503	55,421

Účinnost odstranění celkového uhlíku byla vypočtena na základě hodnot tab. III.

Tab. III: Obsah celkového uhlíku obsažený v 1 l reakčního roztoku, účinnost FR

Typ PVA	TC _{poč.} [mg]	TC ₁ [mg]	TC ₂ [mg]	TC _{kon.} [mg]	η [%]
Poval 205	104,20	6,40	53,926	60,36	42,07
Poval 405	106,503	7,65	55,421	63,07	40,78

TC_{poč.} ... počáteční obsah celkového uhlíku v 1 litru roztoku PVA [mg]

TC₁ ... obsah uhlíku v pevné fázi [mg]

TC₂ ... obsah uhlíku v kapalně fázi [mg]

TC_{kon.} ... celkový obsah uhlíku v 1 l roztoku po FR, TC = TC₁ + TC₂

η ... účinnost odstranění organického uhlíku pomocí FR [%]

Z hmotnostní bilance vyplývá, že obsah celkového uhlíku ve sraženině je velmi nízký a tedy odstraněný uhlík odešel ve formě oxidu uhličitého do okolní atmosféry, což bylo potvrzeno zvýšenou koncentrací IC v počátečních fázích FR u předchozích pokusů. Celková účinnost uvedená v tabulce je dána celkovým odstraněním organického uhlíku ze roztoku se sedimentem, pokud však budeme počítat účinnost odstranění TOC z roztoku po odstranění sedimentu jsou její hodnoty 48,25 pro vzorek Povalu 205 a 51,08 % pro vzorek Povalu 405.

6.2 Aerobní rozklad produktů po Fentonově oxidaci PVA

Pokusy biologického rozkladu produktů po FR byly prováděny na přístroji BIAL, ve kterých je biologický rozklad podporován dostatečným přísunem kyslíku. Pro testování byly použity dva roztoky PVA o koncentraci 200 a 500 mg.l⁻¹ Povalu 205. PVA byl podroben FR jako v předchozích kapitolách u pokusu I a II, kdy doba reakce byla 24 hodin, v případě pokusu III nebylo pH před přidavkem peroxidu vodíku upravováno kyselinou sírovou (snaha používat co nejmenší množství chemikálií) a doba reakce byla jen 2 hodiny.

6.2.1 Porovnání doby rozkladu Povalu 205 o koncentraci 200 mg.l⁻¹ a jeho produktů po Fentonově reakci

Fentonova reakce byla prováděna ve skleněné kádince o objemu 1 l, do které bylo odpipeťováno 500 ml Povalu 205 o koncentraci 200 mg.l⁻¹ a zapnuto míchání. Po přidavku a rozpuštění 0,5670 g FeSO₄.7H₂O, bylo upraveno pH kyselinou sírovou na 3. Do takto připraveného roztoku bylo nadávkováno 2,027 ml peroxidu vodíku. Během prvních 2 hodin byl roztok míchán, poté bylo míchání ukončeno a reakce ponechána v klidu do druhého dne. Po 24 hodinách bylo upraveno pH 1M-NaOH na pH 9, následně byl roztok ponechán cca 30 min odstát, dokud nedošlo k sedimentaci vloček. Horní část bez sedimentu byla přefiltrována přes filtrační papír červené pásky. Výsledný filtrát měl pH 6,94.

450 ml filtrátu bylo ponecháno 1 hodinu provzdušňovat pomocí vzduchového čerpadla. Následoval přidavek vypočteného objemu zásobních roztoků (minerálních prvků, stopových prvků a pufru) potřebných pro přípravu stejného objemu minerálního média. Nakonec bylo přidáno adekvátní množství odstředěného kalu z čistírny odpadních vod Malenovice, ze kterého byla odstraněna kalová voda slitím supernatanu tak, aby výsledná sušina kalu byla 500 mg.l⁻¹. Kal byl rozmíchán pomocí magnetického míchadla, z takto připravené suspenze bylo dávkováno 50 ml 3 x vedle sebe.

Inokulum: Vypočtený objem kalu byl odstředěn (4600 ot.min⁻¹, 20 °C, 10 min) a po odstranění supernatanu rozpuštěn v adekvátním objemu provzdušněného minerálního média aby konečná koncentrace sušiny byla 5000 mg.l⁻¹.

Roztok Povalu 205 byl připraven o koncentraci 222,22 mg.l⁻¹ rozpuštěním v minerálním médiu. Do měrných baněk bylo dávkováno vždy 3 x vedle sebe 45 ml takto připraveného

roztoku PVA a 5 ml zásobní suspenze kalu o sušině 5000 mg.l⁻¹, tím bylo dosaženo v měrné baňce koncentrace 200 mg.l⁻¹ Povalu 205 a sušiny kalu 500 mg.l⁻¹.

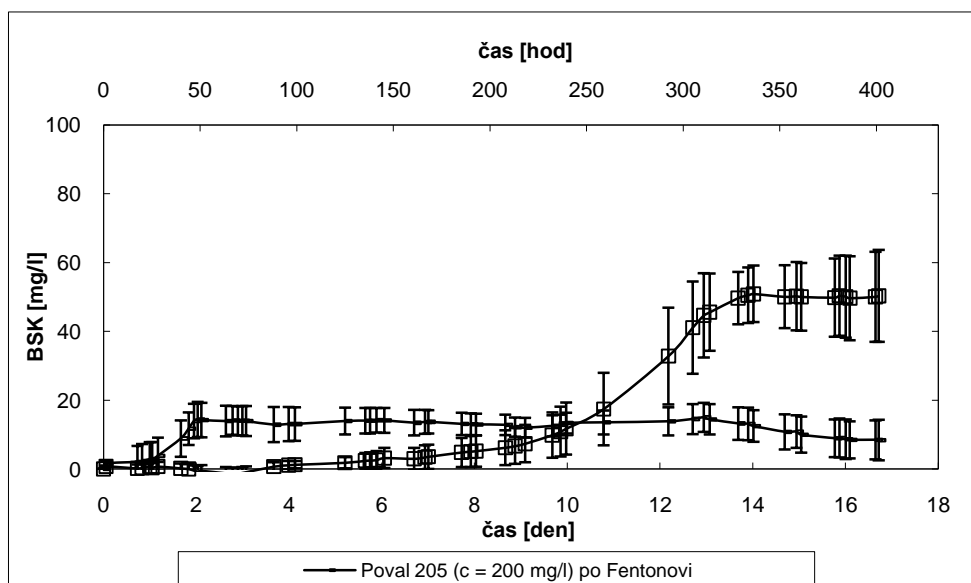
Slepý pokus: Do 3 odměrných baňek bylo nadávkováno 45 ml provzdušněného minerálního média a 5 ml inokula kalu o koncentraci sušiny 5000 mg.l⁻¹.

Benzoan sodný: Byl připraven zásobní roztok srovnávací látky - benzoanu sodného o koncentraci 1000 mg.l⁻¹ rozpuštěním v provzdušněném minerálním médiu, ze kterého bylo dávkováno 5 ml do odměrné baňky naplněné 40 ml minerálního média, nakonec bylo přidáno 5 ml inokula kalu.

Test probíhal na přístroji Bial při teplotě 25 °C po dobu 401 hodin. Vstupní a výstupní hodnoty kritérií, která byla měřena před započítáním testu a po jeho ukončení jsou zapsána v tabulce IV.

Tab. IV: Vstupní a výstupní hodnoty pH a TOC pro test biologické degradace I

Typ vzorku	počáteční pH	konečné pH	počáteční TOC [mg.l ⁻¹]	konečné TOC [mg.l ⁻¹]
produkty po FR	6,89	6,96	29,07	10,52
Poval 205	6,57	6,48	40,72	12,65



Obr. 8: Porovnání biologické rozložitelnosti roztoku Povalu 205 o koncentraci 200 mg.l⁻¹ s produkty vzniklými jeho oxidací FR

Z obrázku 8 je vidět, že lagová fáze Povalu 205 je deset dní, na rozdíl od produktů vzniklých jeho oxidací FR, k jejichž rozkladu dochází již po 1 dni.

6.2.2 Rozklad produktů vzniklých degradací Povalu 205 (500 mg.l⁻¹) po 24 hodinách Fentonovy reakce

Fentonova reakce byla provedena 2 x vedle sebe ve skleněných kádinkách o objemu 1 l, do kterých bylo odpipetováno 500 ml Povalu 205 o koncentraci 500 mg.l⁻¹ a zapnuto míchání. Po přidavku a rozpuštění 1,4175 g FeSO₄.7H₂O, bylo upraveno pH kyselinou sírovou na 3,19. Do takto připraveného roztoku bylo nadávkováno 5,067 ml peroxidu vodíku. Během prvních 2 hodin byl roztok míchán, poté bylo míchání ukončeno a reakce ponechána v klidu do druhého dne. Po 24 hodinách bylo upraveno pH 1M-NaOH na pH 9 u prvního vzorku, poté byl roztok ponechán cca 30 min odstát, dokud nedošlo k sedimentaci vloček. Horní část bez sedimentu byla přefiltrována přes filtrační papír červené pásky. U druhého vzorku bylo pH upraveno na 7,01 a vzorek nebyl upraven filtrací.

450 ml takto upravených vzorků bylo ponecháno nasytit kyslíkem pomocí vzduchového čerpadla. Po přidavku vypočteného objemu zásobních roztoků (minerálních prvků, stopových prvků a pufru viz 5.1.2) potřebných pro přípravu 450 ml objemu minerálního média bylo přidáno adekvátní množství odstředěné kalu z čistírny odpadních vod Malenovice, ze kterého byla odstraněna kalová voda slitím supernatanu, tak aby výsledná sušina kalu byla 100 mg.l⁻¹. Kal byl rozmíchán pomocí magnetického míchadla, z takto připravených suspenzí bylo dávkováno pro každý vzorek 50 ml 3 x vedle sebe.

Inokulum Vypočtený objem kalu byl odstředěn (4600 ot.min⁻¹, 20 °C, 10 min) a po odstranění supernatanu rozpuštěn v adekvátním objemu provzdušněného minerálního média, aby konečná koncentrace sušiny byla 1000 mg.l⁻¹.

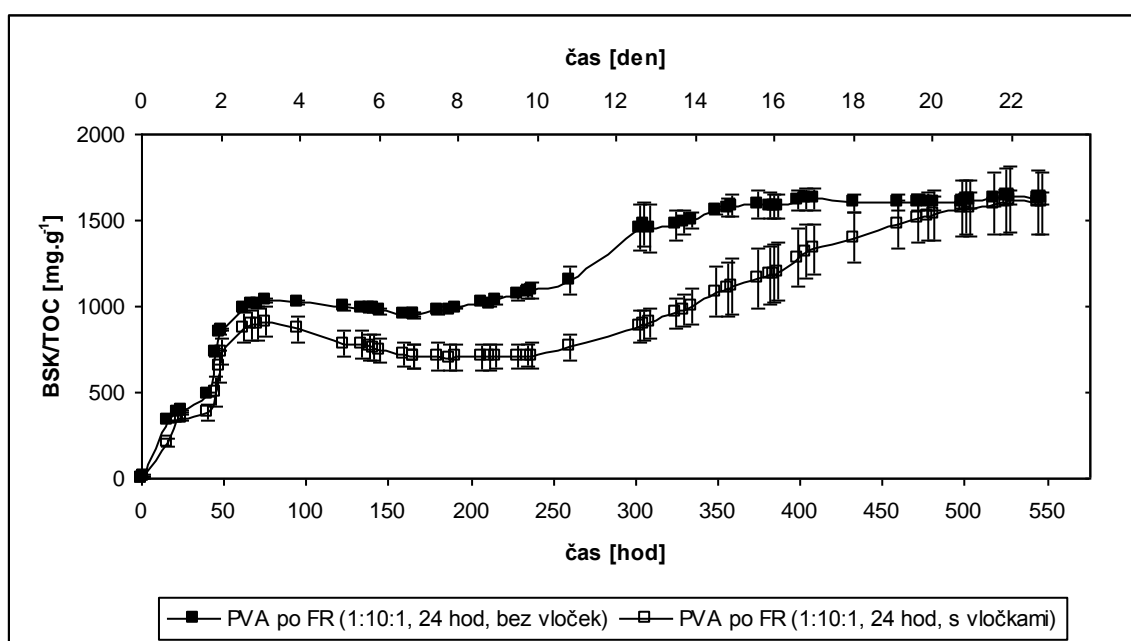
Slepý pokus: Do 3 odměrných baňek bylo nadávkováno 45 ml provzdušněného minerálního média a 5 ml inokula kalu o koncentraci sušiny 1000 mg.l⁻¹.

Benzoan sodný: viz 6.2.1

Test probíhal na přístroji Bial při teplotě 25 °C po dobu 547 hodin. Vstupní a výstupní hodnoty parametrů, které byly měřeny před započítáním testu a po jeho ukončení, jsou zapísány v tabulce V.

Tab. V: Vstupní a výstupní hodnoty pH a TOC pro test biologické degradace II

Typ vzorku	počáteční pH	konečné pH	počáteční TOC [mg.l ⁻¹]	konečné TOC [mg.l ⁻¹]
produkty po FR (bez sedimentu)	7,45	9,67	64,38	8,17
produkty po FR (sediment ponechán)	6,37	7,42	54,62	7,89

Obr. 9: Test biologické degradace Povalu 205 ($c = 500 \text{ mg.l}^{-1}$), který byl předupraven FR (1:10:1, 2 hodiny)

Ze závislosti BSK/TOC na čase pro vzorek Povalu 205 předupravený FR vyplývá, že k biologickému rozkladu produktů po FR dochází ihned a nejvyšších hodnot BSK/TOC je dosaženo během prvních 70 hodin, což je pro technologické začlenění výhodné. Následuje dlouhá časová prodleva až v čase 10 dnů dochází k dalšímu nárůstu, který je nespíš vyvolán rozkladem zbytkového PVA, jelikož jeho lagová fáze je 10 dní.

Touto kombinovanou metodou bylo dosaženo odstranění TOC v případě vzorku se sedimentem z 96,59 % a z 97,23 % u vzorku s bez sedimentu.

6.2.3 Rozklad produktů vzniklých degradací Povalu 205 (500 mg.l⁻¹) po 2 hodinách Fentonovy reakce

Fentonova reakce byla provedena 2 x vedle sebe ve skleněných kádinkách o objemu 1 l, do kterých bylo odpipetováno 500 ml Povalu 205 o koncentraci 500 mg.l⁻¹ a zapnuto míchání. Po přidavku a rozpuštění 1,4175 g FeSO₄.7H₂O, měl roztok pH 4,16 a tak nebylo dále upravováno. Do takto připraveného roztoku byl nadávkováno 5,067 ml peroxidu vodíku. Během prvních 2 hodin byl roztok míchán, poté bylo pH upraveno 1M-NaOH na pH 9 u prvního vzorku, poté byl roztok ponechán cca 30 min odstát, dokud nedošlo k sedimentaci vloček. Horní část bez sedimentu byla přefiltrována přes filtrační papír červené pásky. U druhého vzorku bylo pH upraveno na 7 a vločky byly ponechány.

450 ml takto upravených vzorků bylo ponecháno nasytit kyslíkem pomocí vzduchového čerpadla. Po přidavku vypočteného objemu zásobních roztoků (minerálních prvků, stopových prvků a pufru) potřebných pro přípravu stejného objemu minerálního média bylo přidáno adekvátní množství odstředěné kalu z čistírny odpadních vod Malenovice ze kterého byla odstraněna kalová voda slitím supernatanu, tak aby výsledná sušina kalu byla 100 mg.l⁻¹. Kal byl rozmíchán pomocí magnetického míchadla, z takto připravených suspenzí bylo dávkováno pro každý vzorek 50 ml 3 x vedle sebe.

Inokulum: viz 6.2.2

Slepý pokus: Do 3 odměrných baněk bylo nadávkováno 45 ml provzdušněného minerálního média a 5 ml inokula kalu o koncentraci sušiny 1000 mg.l⁻¹.

Benzoan sodný: viz 6.2.1

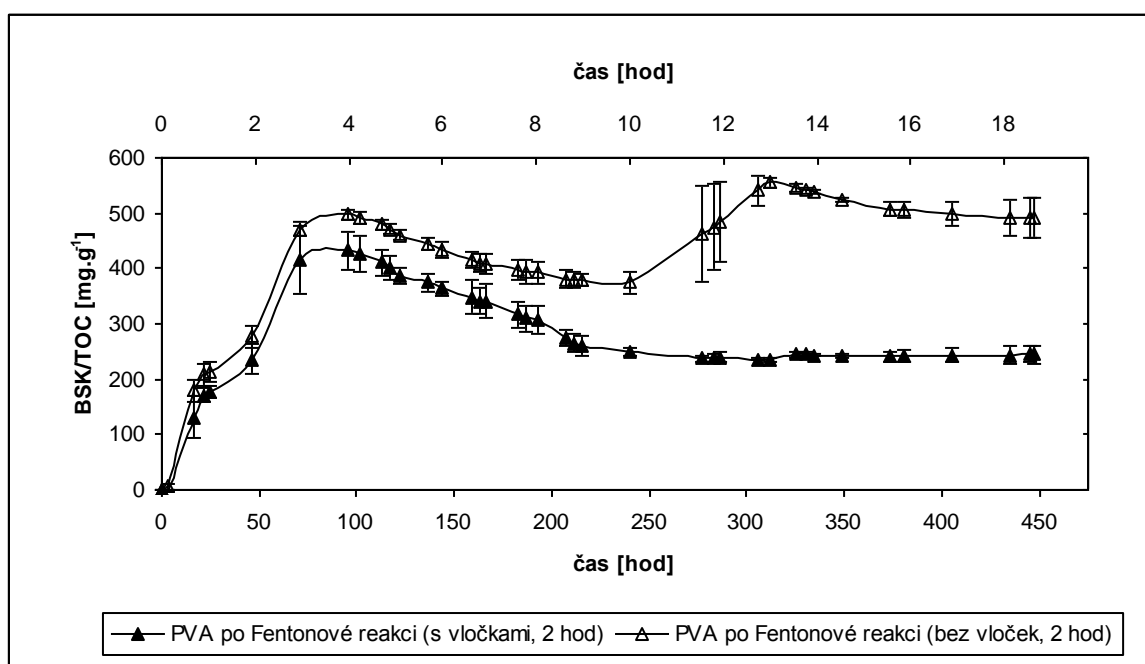
Test probíhal na přístroji Bial při teplotě 25 °C po dobu 447 hodin. Vstupní a výstupní hodnoty, krytíí která byla naměřena před zahájením testu a po jeho ukončení jsou zapsána v tabulce VI.

Z časové závislosti BSK/TOC lze vidět, že k rozkladu produktů Povalu 205 po FR dochází okamžitě a produkty FR nejsou pro aktivovaný kal toxické. Dále jde vidět, že proces biologické degradace je rychlejší u vzorku, ze kterého byl sediment vzniklý úpravou pH na 9 po FR odstraněn. Výsledná účinnost odstranění TOC je ale u obou vzorků velmi podobná 96,15 % pro vzorek, ve kterém byl sediment vzniklý úpravou pH po Fentonově reakci ponechán během biologické degradace a 96,58 % pro vzorek, ze kterého byl před biologické

kým rozkladem odstraněn filtrací přes papírový filtr. Z toho můžeme usoudit, že sediment nemá negativní vliv na biologickou degradaci.

Tab. VI: Vstupní a výstupní hodnoty pH a TOC pro test biologické degradace III

Typ vzorku	počáteční pH	konečné pH	počáteční TOC [mg.l ⁻¹]	konečné TOC [mg.l ⁻¹]
produkty po FR (bez sedimentu)	7,69	9,59	131,96	9,33
produkty po FR (sediment ponechán)	7,61	9,43	131,62	10,51



Obr. 10: Test biologické degradace Povalu 205 ($c = 500 \text{ mg.l}^{-1}$), který byl předupraven FR (1:10:1, 2 hodiny)

Porovnáním obr. 9 a 10 vyplývá, že poměr BSK/TOC je mnohem vyšší u biologické degradace produktů vzniklých 24 hodinovou FR než u produktů po dvou hodinové FR, ale je také důležité zdůraznit, že výsledná účinnost je skoro stejná, takže není potřeba tak dlouhá reakční doba.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala testováním kombinované metody pro odstranění PVA přítomného ve vodném roztoku. V první fázi byl testován vliv koncentrace peroxidu vodíku a iontů železa na účinnost odstranění PVA Fentonovou reakcí (FR) a hledán vhodný molární poměr. Pokusy byly prováděny za laboratorních podmínek: při 25 °C, pH 2,5–3 a za denního světla. Během pokusů byl měřen oxidačně-redukční potenciál. Doba reakce byla 10, 20, 30, 40, 60 a 120 minut a 24 hodin. Reakce byla ukončena úpravou pH 1M-NaOH na pH 9. Po úpravě pH došlo ke vzniku sraženin, které byly dle formy odstraněny zmražením, odstředěním a filtrací přes papírový filtr. Průběh FR byl sledován stanovením koncentrace celkového organického uhlíku TOC.

Účinnost FR byla zkoumána na vzorcích Povalu 205 a 405, které se od sebe lišily stupněm hydrolyzy, připravené vzorky byly o koncentraci 200, 500 a 1000 mg.l⁻¹. Byly zkoumány molární poměry 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O). Ze zjištěných závislostí účinnosti na čase vyplývá, že k nejmarkantnějšímu odstranění TOC dochází během prvních 20 minut reakce, kdy je odstraněno až 57,07 % v případě molárního poměru 1:10:1 a počáteční koncentrace TOC 1000 mg.l⁻¹, i když účinnost odstranění po 24 hodinách není také zanedbatelná a dosahuje 83,51 % pro molární poměr 1:10:1 a 84,04 % pro molární poměr 1:10:0,5.

Z provedených měření vyplynulo, že účinnost odstranění TOC pro vzorky Povalu 205 roste se snižující se dávkou železnatých iontů (vyjma koncentrace 200 mg.l⁻¹, kde tomu bylo naopak). Účinnost odstranění TOC pro vzorky Povalu 405 má pak opačnou tendenci a tedy klesá se snižující se koncentrací železnatých iontů. Různost tendencí růstu účinnosti v závislosti na dávce železnatých iontů, může být dána nižším stupněm hydrolyzy oproti Povalu 205.

Testy biologické degradace byly prováděny se vzorky Povalu 205 předupravené FR (PVA:H₂O₂:FeSO₄.7H₂O - 1:10:1, pH 3, laboratorní podmínky) ve statickém respirometru Bial. Ukázalo se, že vzorky Povalu 205 mají lagovou fázi 10 dní na rozdíl od vzorků předupravených FR, kde k rozkladu dochází okamžitě, z toho vyplývá, že produkty po FR nejsou pro aktivovaný kal toxické. Byl zde také studován vliv sedimentu a zákalu na následný proces biologické degradace a z účinnosti vyplývá, že je minimální. Ukázalo se ta-

ké, že vzorky předupravené FR s reakční dobou 24 hodin a 2 hodiny mají výslednou účinnost odstranění téměř identickou.

Kombinovanou metodou FR a následné biologické degradace pro vzorek Povalu 205 o počáteční koncentraci 500 mg.l^{-1} bylo dosaženo účinnosti odstranění TOC 96,15 % (FR: 2 hod, 1:10:1, pH 4, se sedimentem), 96,58 % (FR: 2 hod, 1:10:1, pH 4, po odstranění sedimentu), 96,59 % (FR: 24 hod, 1:10:1, pH 4, se sedimentem) a 97,23 % (FR: 24 hod, 1:10:1, pH 4, odstraněn sediment). Výhodou této metody je snadná proveditelnost, nenáročnost na chemické vybavení a ekonomičnost a vysoká účinnost, proto je velmi vhodná pro předúpravu odpadních vod obsahujících PVA.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VESELÝ, K.: *Polymery*. ČSPCH, Brno 1992, ISBN: 8002009517. s.116.
- [2] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A.: *Technologie zpracování a vlastností plastů*. SNTL, Praha 1989. s. 129-130.
- [3] ZÁMORSKÝ Z.: *Nauka o polymerech II*. Ediční středisko VUT Brno, 1980. Vysoké učení technické v Brně, fakulta technologická, s. 96-97
- [4] STOKLASA, K.: *Interní materiály k předmětu Makromolekulární chemie II*. UTB Fakulta technologická, Zlín
- [5] PROUSEK, J.: *Advanced oxidation process for water treatment. Photochemical processes*. Chemické listy, Volume 90, 1996, ISSN: 0009-2770. s. 307-315.
- [6] TUKAČ, V.: *Katalytická mokrá oxidace průmyslových odpadních vod*. Chemické listy 93, Volume 93, 1999, s. 570-574.
- [7] OH, S.Y. a kol.: *Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺ and zero-valent iron*. Journal of Hazardous Materials, Volume 168, 2009, ISSN: 0304-3894. s. 346-351.
- [8] KIM, S. a kol.: *Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO₂/Ti anode*. Desalination, Volume 155, 2003, ISSN: 0011-9164. s. 49-57.
- [9] LIN, S.H., LO, C.C.: *Fenton process for treatment of desizign wastewater*. Water Research, Vol. 31, No. 8, 1997, ISSN: 0043-1354. s. 2051-2056,
- [10] LEI, L. a kol.: *Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by photochemically enhanced Fenton reaction*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry vol. 116, 1998, ISSN: 1010-6030. s. 159-166.
- [11] KANG, S.F., LIAO CH., PO S.T.: *Decolourization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology*. Chemosphere, vol. 41, issue 8, ISSN: 0045-6535. s. 1287-1294
- [12] BOSSMANN, S.H. a kol.: *Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogenous and heterogenous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction*. Water Science and Technology, 2001, Volume 44, Issue 5, ISSN: 0273-1223. s.257-262

- [13] KANG, S.F., LIAO, CH., PO, S.T.: *Decolourization of textil wastewater by the Fenton process*. *Chemosphere*, volume 46, Issue 6, 2002, ISSN: 0045-6536. str. 923-928
- [14] LEI, L.C., SCHEN, X.Y., HE, F: *Mechanism of photo-Fenton degradation of ethanol and PVA*, *Chienese journal of chemical engineering*, 2003, Volume 11, issue 5, ISSN: 1004-9541. s. 577-582.
- [15] GIROTO, J.A. a kol.: *Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution*. *Chemical Engineering and Processing*, 2006, Volume 45, issue 7, ISSN: 0255-2701. s. 523-532.
- [16] LARKING, D.M. a kol.: *Enhanced degradation of polyvinyl alcohol by *Pycnoporus cinnabarinus* after pretreatment with Fenton's reagent*. *Applied and environmental microbiology*, 1999, Volume 65, issue 4, ISSN: 0099-2240. s. 1798-1800.
- [17] HUANG, M.H., SHIH, Y.P., LIU, S.M.: *Biodegradation of polyvinyl alcohol by *Phanerocheate chrysosporium* after pretreatment with Fenton's reagents*. *Journal of environmental science and health part atoxic/hazardous substances & environmental engineering*, 2002, Volume 37 I, issue 1, ISSN: 1093-4529. s. 29-41.
- [18] BAUPTISTA, P. a kol.: *An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, Volume 83, issue 10, ISSN: 0268-2575. s. 1323-1338
- [19] Reference Library, *Industrial Wastewater – Fenton's reagents, Ironcatalyzed Hydrogen Peroxide*. [online]. [cit. 17. 11. 2009] <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>
- [20] TUTTER, Š., DITL, P., NÁPRAVNÍK, J.: *Purification of toxic wastewater*. CTU v Praze, Fakulta strojní. Konference studentské tvůrčí činnosti Praha 2007.
- [21] LIN, S.H., LO, C.C.: *Fenton process for treatment of desizing wastewater*. *Water Research*, 1997, Volume 31, issue 8, ISSN: 0043-1354, s. 2050-2056
- [22] LUŇÁK, S., VEPŘEK-ŠIŠKA, J.: *Mechanismus termického a fotoinicovaného rozkladu peroxidu vodíku*. *Chemické listy*, svazek 77, 1983, str. 1121-1137

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVA	polyvinylalkohol
ŽP	životní prostředí
AOP	pokročilé oxidační procesy
DOC	rozpuštěný organický uhlík
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
TOC	celkový organický uhlík
BSK	biologická spotřeba kyslíku
IC	anorganický uhlík
FR	Fentonova reakce
ORP	oxidačně-redukční potenciál
HO [·]	hydroxylový radikál

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1: Účinnost odstranění Povalu 205 o počáteční koncentraci 200 mg.l^{-1} FR při molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺), pH 2,5-3, 25°C
- Obr. 2: Účinnost odstranění Povalu 205 o počáteční koncentraci 500 mg.l^{-1} FR při pH 2,5-3, 25°C, molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)
- Obr. 3: Účinnost odstranění Povalu 205 o počáteční koncentraci 1000 mg.l^{-1} FR při pH 2,5-3, 25°C, molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)
- Obr. 4: Účinnost odstranění Povalu 405 o počáteční koncentraci 200 mg.l^{-1} FR při pH 2,5-3, 25°C, molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)
- Obr. 5: Účinnost odstranění Povalu 405 o počáteční koncentraci 500 mg.l^{-1} FR při pH 2,5-3, 25°C, molárním poměru 1:10:1 a 1:10:0,5 (PVA:H₂O₂:Fe²⁺)
- Obr. 6: Závislost TOC a IC na čase pro vzorek Povalu 205 (1000 mg.l^{-1})
- Obr. 7: Závislost ORP na čase pro vzorky Povalu 405
- Obr. 8: Porovnání biologické rozložitelnosti roztoku Povalu 205 o koncentraci 200 mg.l^{-1} s produkty vzniklými jeho oxidací FR
- Obr. 9: Test biologické degradace Povalu 205 ($c = 500 \text{ mg.l}^{-1}$), který byl předupraven FR (1:10:1, 2 hodiny)
- Obr. 10: Test biologické degradace Povalu 205 ($c = 500 \text{ mg.l}^{-1}$), který byl předupraven FR (1:10:1, 2 hodiny)

SEZNAM TABULEK

Tab. I: Zbarvení a odstranitelnost zákalu a vloček vzniklých úpravou pH vzorku po FR

Tab. II: Naměřené a vypočtené hodnoty TC vzorků Povalu 205 po FR

Tab. III: Obsah celkového uhlíku obsažený v 1 l reakčního roztoku, účinnost FR

Tab. IV: Vstupní a výstupní hodnoty pH a TOC pro test biologické degradace

Tab. V: Vstupní a výstupní hodnoty pH a TOC pro test biologické degradace II

Tab. VI: Vstupní a výstupní hodnoty pH a TOC pro test biologické degradace III

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Aerobní rozklad PVA po oxidaci Fentonovou reakcí
Autor diplomové práce	Bc. Zuzana Geryková
Vedoucí diplomové práce	Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Fakulta technologická, náměstí TGM 275, 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2010
Počet stran	64
Počet svazků	1
Vybavení (obrázky, tabulky...)	Obrázků 10, tabulek 6
Klíčová slova	PVA, Fentonova reakce, aerobní rozklad PVA aktivovaným kalem